

Messungen transienter Elektronendichteverteilungen durch Femtosekunden-Röntgenbeugung

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Physik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Phys. Benjamin Freyer

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Stefan Hecht, Ph.D.

Gutachter:

1. Prof. Dr. Thomas Elsässer
2. Prof. Dr. Oliver Benson
3. Prof. Majed Chergui, Ph.D.

eingereicht am: 13. Dezember 2012

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Mai 2013

Abstract

This thesis concerns measurements of transient charge density maps by femtosecond x-ray diffraction. Different x-ray diffraction methods will be considered, particularly with regard to their application in femtosecond x-ray diffraction.

The rotation method is commonly used in stationary x-ray diffraction. In the work in hand an x-ray diffraction experiment is demonstrated, which combines the method with ultrafast x-ray pulses. This experiment is the first implementation which makes use of the rotation method to map transient intensities of a multitude of Bragg reflections. As a prototype material Bismuth is used, which previously was studied frequently by femtosecond x-ray diffraction by measuring Bragg reflections successively. The experimental results of the present work are compared with the literature data.

In the second part a powder-diffraction experiment will be presented, which is used to study the dynamics of the electron-density distribution on ultrafast time scales. The experiment investigates a transition metal complex after photoexcitation of the metal to ligand charge transfer state. Besides expected results, i. e. the change of the bond length between the metal and the ligand and the transfer of electronic charge from the metal to the ligand, a strong contribution of the anion to the charge transfer was found. Furthermore, the charge transfer has predominantly a cooperative character. That is, the excitation of a single complex causes an alteration of the charge density of several neighboring units. The results show that more than 30 transition-metal complexes and 60 anions contribute to the charge transfer. This collective response is a consequence of the strong coulomb interactions of the densely packed ions.

Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt Experimente zur Messung transienter Elektronendichteverteilungen mit der Femtosekunden-Röntgenbeugung. Es werden verschiedene Methoden der Röntgenbeugung beleuchtet und deren Charakteristika, speziell im Hinblick auf die Verwendung von ultrakurzen Röntgenimpulsen, erläutert.

Die Rotationsmethode wird in der stationären Röntgenbeugung sehr häufig angewendet. In dieser Arbeit wird ein Demonstrationsexperiment vorgestellt, welches die Verwendung ultrakurzer Röntgenimpulse mit dieser Methode kombiniert. Zum ersten mal wurden transiente Reflektivitäten von mehreren Röntgenreflexen mit der Rotationsmethode auf der Femtosekunden-Zeitskala bestimmt. Das Experiment verwendet Bismut-Kristalle als Prototyp-Material. Bismut wurde mit der Femtosekunden-Röntgenbeugung häufig untersucht, indem einzelne Röntgen-Reflexe nacheinander gemessen wurden. Die Messergebnisse dieser Arbeit werden mit den Literaturdaten verglichen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird ein Pulverbeugungs-Experiment vorgestellt, mit dem die Änderung der Elektronendichteverteilung auf ultrakurzen Zeitskalen bestimmt wird. Untersucht wird ein Übergangsmetall-Komplex nach Photoanregung des Metall-Zu-Liganden-Ladungstransfer-Übergangs. Neben den erwarteten Beobachtungen, der Änderung der Bindungslänge und die Verschiebung von Elektronenladung zwischen Metall und Ligand, zeigen die Anionen eine starke Beteiligung am Ladungstransfer. Des Weiteren konnte die Änderung der Elektronendichte nach Photoanregung als überwiegend kooperativ klassifiziert werden. Demnach ruft die direkte Anregung eines Metall-Komplexes die Verschiebung von Elektronenladung einer Vielzahl benachbarter Einheiten hervor. Die Messergebnisse zeigen, dass mehr als 30 Übergangsmetall-Komplexe und 60 Anionen an dem kollektiven Ladungstransfer beteiligt sind. Dieser gemeinsame Elektronentransfer ist auf die starke Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den dicht gepackten Ionen-Einheiten zurückzuführen.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	xi
1 Grundlagen	1
1.1 Kristalle	1
1.1.1 Symmetrie und Kristallgitter	1
1.1.2 Die Kristallbasis	4
1.1.3 Das reziproke Gitter	4
1.2 Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie	5
1.3 Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen	9
1.3.1 Strukturanalyse	11
1.3.2 Kinematischer Grenzfall und Mosaizität der Kristalle	16
2 Femtosekunden-Röntgenbeugung	19
2.1 Erzeugung von Femtosekunden-Röntgenimpulsen	19
2.2 Femtosekunden-Plasmaquelle	23
2.3 Röntgenoptik – Abbildung der Quelle auf die Probe	25
2.4 Detektoren	27
2.4.1 PI-LCX: 1300	29
2.4.2 PI-SCX: 1300B	29
2.4.3 Dectris Pilatus 1M	29
2.4.4 AmpTek XR100CR	30
2.5 Experiment	31
2.6 Rauschquellen und Normierung der Beugungsintensität	35
2.6.1 Quellschwankungen	35
2.6.2 Normierung	36

2.6.3	Photonenstatistik	37
3	Die Drehkristallmethode in der Femtosekunden-Röntgenbeugung	39
3.1	Rotations- und Pulverbeugungsmethode im Vergleich	40
3.1.1	Überlapp	40
3.1.2	Integrierte Intensität	42
3.1.3	Die Proben	43
3.2	Bismut	44
3.3	Rotation	47
3.4	Femtosekunden-Röntgenbeugung an Bismut durchgeführt mit der Dreh- kristallmethode	49
3.4.1	Experiment	49
3.4.2	Messungen an der ruhenden Probe	52
3.4.3	Messungen an der rotierten Probe	54
3.4.4	Zusammenfassung	56
3.4.5	Ausblick	57
4	Transiente Elektronendichten in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$-Kristallen	59
4.1	Struktureigenschaften von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ -Kristallen	66
4.2	Optische Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$	67
4.3	Femtosekunden-Pulver-Röntgenbeugung an $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$	69
4.4	Berechnung transienter Ladungsträgerdichteverteilungen	73
4.4.1	Berechnung der Ausgangsstruktur	75
4.4.2	Erhaltung der Inversionssymmetrie	76
4.4.3	Methode der Entropiemaximierung	76
4.5	Elektronendichteverteilungen	81
4.6	Interpretation	84
	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Anhang	95
	Literaturverzeichnis	101

Abbildungsverzeichnis	121
Tabellenverzeichnis	128
Veröffentlichungen	131

Einleitung

In der Ultrakurzzeitspektroskopie werden Laserimpulse verwendet, um sehr schnelle Prozesse auf atomaren Zeitskalen anzuregen und zu untersuchen [1–5]. Für Untersuchungen der Molekülschwingungen werden die Methoden der Infrarot- und Raman-Spektroskopie verwendet, soll hingegen der Verlauf von elektronischen Energiezuständen studiert werden, werden Photonenenergien aus dem sichtbaren sowie dem UV-Spektralbereich für die Photoanregung benötigt. Die relevante Zeitauflösung hängt vom untersuchten System ab. Elektronen können ihren Zustand innerhalb von Attosekunden ändern [6], für Atome und Moleküle dauert aufgrund des deutlich höheren Gewichts der Atomkerne eine Bewegungsänderung deutlich länger. Zum Beispiel beträgt die Periodendauer einer O-H-Streck-Schwingung in etwa 10 fs [7]. Die Zeitauflösung bei einem Experiment der Ultrakurzzeitspektroskopie ist abhängig von der Laserimpulslänge, welche durch die Bandbreite des Laserübergangs begrenzt ist. Bei Titan:Saphir-Lasern werden Impulslängen von unter 10 fs erreicht [8], diese Systeme sind bereits kommerziell erhältlich [9]. Durch die Erzeugung höherer harmonischer Wellen der Femtosekundenlaserimpulse können die Impulslängen bis auf einige 100 as verkürzt werden. Mit solchen extrem kurzen Impulsen kann die Dynamik von Elektronen in Atomen und Molekülen in Echtzeit, beispielsweise mit der Photoelektronenspektroskopie, verfolgt werden [6, 10–12].

Abgesehen von der Nahfeldmikroskopie, bei der unter 20 nm Ortsauflösung erreicht werden [13], liegt die erreichbare Auflösung optischer Spektroskopie-Methoden in der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge. Deshalb gelingt mit diesen Methoden die Bestimmung der atomaren Struktur nur indirekt. Die Röntgenbeugung kann, bei Verwendung von Wellenlängen ähnlich der atomaren Längenskala ($\lambda \sim 0,1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$), zur direkten Bestimmung der Elektronendichteverteilung in periodischen Strukturen verwendet werden. Abgesehen von den Bindungselektronen sind die Elektronen fest mit den Atomrümpfen verbunden, daher liefert die Röntgenbeugung ebenfalls Informatio-

nen über die Atompositionen. Mit modernen Röntgenbeugungsmethoden können die Atompositionen in komplexen Proteinkristallen bestimmt werden [14–18].

Die zeitaufgelöste Röntgenbeugung liefert ein über das Integrationsintervall gemittelt Bild der zeitlich veränderlichen Struktur. Je nach verwendeten Detektor beträgt die Zeitauflösung wenige Millisekunden bis zu mehreren Sekunden. Diese Zeitauflösung ist viel zu gering für Prozesse auf atomarer Ebene. Um in diesen extremen Zeitbereich vorzudringen, arbeitet man mit der Anregung-Abfrage-Technik. Hierbei wird eine Probe durch einen intensiven und ultrakurzen Laserimpuls angeregt und mit einem synchronisierten ultrakurzen Röntgenimpuls bei fester zeitlicher Verzögerung abgefragt [19]. Dadurch erhält man einen Schnappschuss des Prozesses bei dieser Verzögerung. Wird dieses Experiment bei verschiedenen zeitlichen Verzögerungen wiederholt, dann ergibt sich ein kompletter Film des Prozessverlaufs nach der Laseranregung. Die Zeitauflösung einer solchen Messung ergibt sich aus der Wurzel der Summe der Quadrate der Anregungsimpulsbreite, der Abfrageimpulsbreite und der Synchronisierungsgenauigkeit.

Das erste Experiment, in dem mit Femtosekunden-Zeitauflösung die Intensitätsänderung eines Röntgenreflexes gemessen wurde, wurde 1997 von Rischel et al. veröffentlicht [20]. Hier wurden ultrakurze Röntgenimpulse erzeugt, indem ein intensiver Laserimpuls auf ein Siliziumtarget fokussiert wurde. Die dabei entstandene Si-K $_{\alpha}$ -Strahlung wurde von einem torusförmigen Kristall aufgesammelt und auf einen Langmuir-Blodget-Film fokussiert, dessen langreichweitige Ordnung durch den Anregungsimpuls zerstört wurde. Dabei fällt die Intensität des Röntgenreflexes mit einer Anstiegszeit von 600 fs auf etwa 25 % des stationären Wertes. In den darauf folgenden Jahren wurden hauptsächlich irreversible Prozesse wie das nicht-thermische Schmelzen untersucht [21–25], aber auch reversible Prozesse folgten immer häufiger [19, 24–26].

Den bis dahin durchgeführten Experimenten ist gemein, dass sie die Intensitäten von wenigen Reflexen sequentiell messen und damit nur begrenzte Informationen über die transiente Struktur gewinnen. Die Messung sehr vieler Röntgenreflexe ermöglicht eine genauere Bestimmung der transienten Struktur und im Optimalfall lässt sich die Ladungsträgerdichteverteilung berechnen. Die erste Arbeit, in der dies mit Sub-Angström-Ortsauflösung und 100 fs Zeitauflösung gelang, wurde 2009 in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt [27]. Hier wurde zum ersten Mal die Pulvermethode (Debye-Scherrer-

Verfahren) in der Femtosekunden-Röntgenbeugung verwendet. Das Experiment ermöglichte die Auflösung eines gemeinsamen Elektron-Proton-Transfers, der innerhalb weniger 100 fs nach der Photoanregung im ionischen Kristall Ammoniumsulfat abläuft. Inzwischen wurden weitere Pulverbeugungsexperimente mit Femtosekunden-Zeitauflösung durchgeführt [28, 29].

In der vorliegenden Dissertation wird die Entwicklung einer neuen Methode der Femtosekundenröntgenbeugung (Rotationsmethode) und ein Experiment zur Untersuchung transienter Elektronendichteverteilungen in Übergangsmetallkomplexen vorgestellt.

Die Rotationsmethode wird in dieser Arbeit in Hinblick auf die Verwendung in der Femtosekundenröntgenbeugung untersucht. Sie ist die am häufigsten verwendete Methode in der stationären Röntgenbeugung und wird insbesondere für die Bestimmung komplexer Strukturen [16–18] verwendet. Die Methode wird kritisch mit der Pulvermethode verglichen. Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit in der Femtosekunden-Röntgenbeugung wurde ein Demonstrationsexperiment an Bismut durchgeführt. Dieses Experiment und dessen Ergebnisse werden in Kapitel 3 vorgestellt.

In Übergangsmetallkomplexen wird häufig das Phänomen des Spin-Übergangs (*spin crossover*) beobachtet [30–33]. Eine besondere Stellung nehmen die Eisen(II)-Komplexe ein, in denen dieses Phänomen besonders oft und mit besonderen Eigenschaften entdeckt wurde. Bei ihnen erfolgt ein Übergang von Singulett- zu Quintett-Zuständen der durch Wärme-, Druck-, oder Lichteinwirkung hervorgerufen werden kann. Besondere Aufmerksamkeit erlangten Eisen(II)-Komplexe durch die Entdeckung des LIESST- (*light-induced excited spin-state trapping*) [34] und der Bistabilität [31], durch die sie sich als molekulare Schalter für die Datenspeicherung eignen. Eine überraschende Eigenschaft zeigt sich auch beim thermisch induzierten Spin-Übergang. Wird ein Eisen(II)-Komplex mit Spin-Übergangsaktivität in einem Kristall aus nicht aktiven Übergangsmetallkomplexen *verdünnt*, dann erfolgt mit zunehmender Dichte der Eisen(II)-Komplexe der Spin-Übergang erst graduell und dann zunehmend abrupt. Diese Beobachtungen bestätigen die Wechselwirkung und das kooperative Verhalten zwischen den Eisen(II)-Komplexen. In Kapitel 4 wird die Femtosekunden-Röntgenbeugung verwendet, um diese Phänomene nach der Photoanregung durch einen 40 fs Laserimpuls zu untersuchen.

1 Grundlagen

1.1 Kristalle

Der kristalline Festkörper ist gekennzeichnet durch eine sich über eine Vielzahl von Atomen beziehungsweise Molekülen erstreckende Fernordnung. Diese Fernordnung ergibt sich aus der periodischen Fortsetzung chemischer Bindungen. Dies soll am Beispiel einer trigonalen Struktur erklärt werden, für die ein Beispiel in Abbildung 1.1 gegeben ist. Im Kristall des Eisen(II)-Trisbipyridin-Bishexafluorosphats ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$) wird ein Eisen-Trisbipyridin-Ion von sechs Hexafluorosphat-Gegenionen koordiniert. Jedes Hexafluorosphat hat wiederum drei Eisen-Trisbipyridine als nächste Nachbarn. Im *Idealkristall* setzt sich diese Periode bis ins Unendliche fort, im *Realkristall* gibt es Abweichungen durch Kristallfehler, Gitterschwingungen und die begrenzte Kristallgröße. Interessant ist, dass aufgrund der langreichweitigen Coulombkräfte die Energie pro Bindung in diesem unendlichen Netzwerk höher ist als in einem isolierten Molekül. Dieser Energieunterschied ist der Grund dafür, dass sich die Eisen(II)-Trisbipyridin- und die Hexafluorosphat-Moleküle zu Kristallen zusammenschließen.

1.1.1 Symmetrie und Kristallgitter

Für jeden Kristall existiert zumindest die Translationssymmetrie, die periodische Fortsetzung einer chemischen Bindung, welche durch sein Gitter beschrieben wird [35–38]. Das Gitter wird durch drei Gittervektoren,

$$\mathbf{a}_1, \quad \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{a}_3, \tag{1.1}$$

definiert. Der Ortsvektor $\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + o\mathbf{a}_3$, hier sind m , n und o ganze Zahlen, gibt die Positionen an, an denen sich ein Gitterpunkt befindet. Das von den drei Gittervektoren

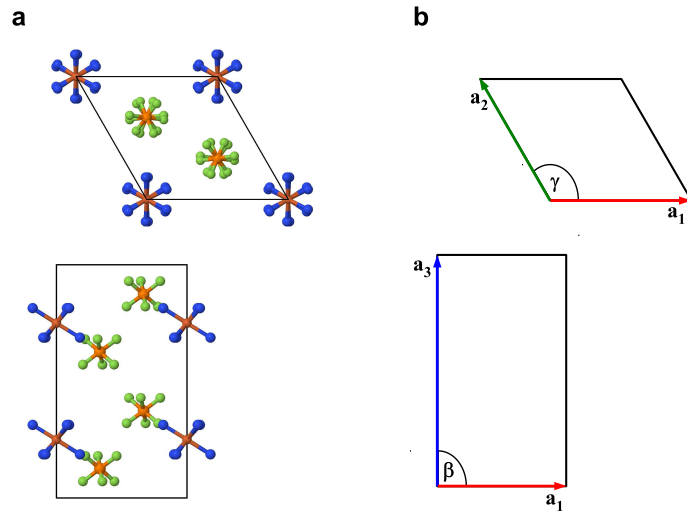


Abbildung 1.1: (a) Zwei Ansichten der Struktur des Eisen(II)-Trisbipyridin-Bis-hexafluorophosphat ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$), welche der Raumgruppe $P\bar{3}c1$ angehört. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Pyridinmoleküle (siehe Abbildung 4.6) hier nicht dargestellt. (b) Hexagonale Einheitszelle wie sie für die trigonale Struktur $P\bar{3}c1$ verwendet wird.

ren aufgespannte Parallelepiped wird Elementarzelle genannt. Neben dieser sogenannten primitiven Elementarzelle, definiert man Zentrierungen, welche weitere Gitterpunkte in der Einheitszelle generieren [36, 39]:

- P: Primitiv
- I: Innenzentriert
- F: Allseitig flächenzentriert
- A: Zentriert auf den Flächen senkrecht zu \mathbf{a}_1
- B: Zentriert auf den Flächen senkrecht zu \mathbf{a}_2
- C: Zentriert auf den Flächen senkrecht zu \mathbf{a}_3
- R: Rhomboedrisch zentriert

Neben der Translation besitzt ein Kristall meist weitere Symmetrieelemente. Möglich sind *Spiegelung*, *Drehung*, *Inversion* und *Drehinversion* [36]. Dies sind die sogenannten Punktsymmetrieelemente, da bei ihrer Ausführung mindestens ein Punkt in sich selbst

überführt wird. Kombiniert man diese mit möglichen Translationsoperationen, dann ergeben sich weitere Symmetrieelemente. Eine Spiegelung gefolgt von einer Translation ergibt die *Gleitspiegelung* und die *Schraubung* ist eine Drehung mit folgender Translation. Die Menge der möglichen Symmetrieelemente eines Kristalls ist seine *Raumgruppe*. Im dreidimensionalen Raum existieren insgesamt 230 verschiedene Raumgruppen [36, 39].

Die Kristallsymmetrie wird durch die Angabe der Raumgruppe und der Gittervektoren, zum Beispiel in Form der drei Beträge $|\mathbf{a}_1| := a_1$, $|\mathbf{a}_2| := a_2$, $|\mathbf{a}_3| := a_3$ und Winkel α , β , γ , vollständig wiedergegeben. Die Raumgruppe bestimmt auch die Wahl der Elementarzelle. Für die hexagonale Elementarzelle (siehe Abbildung 1.1, b) gilt, $a_1 = a_2$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$. Daher genügt hier die Angabe von a_1 und a_3 . Zur Angabe der Raumgruppe wird in der vorliegenden Arbeit die Hermann-Mauguin-Nomenklatur verwendet. Diese wird im nächsten Absatz beschrieben.

Zur Erläuterung wird exemplarisch die Raumgruppe $P\bar{3}c1$, einer Struktur die in dieser Arbeit verwendet wurde, benutzt. Die Angabe geschieht auf vier Positionen. Auf der ersten steht immer ein Großbuchstabe, welcher die Zentrierung der Einheitszelle angibt. Die Elementarzelle des Beispiels ist primitiv. Die folgenden drei Positionen beinhalten die Zeichen für die Symmetrieelemente der jeweiligen Achse, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 . Besitzt eine Achse mehr als ein Symmetrieelement, dann werden diese durch einen Schrägstrich getrennt. Die Zeichen für die Symmetrieelemente werden im Folgenden eingeführt. Drehachsen mit der Wertigkeit n sind invariant gegenüber Drehungen um $360^\circ/n$. Das Zeichen für die Drehachse ist die der Wertigkeit entsprechenden Ziffer. So steht die „3“ auf Position zwei der Beispielraumgruppe für eine dreizähligen Drehachse parallel zu \mathbf{a}_1 . Die „1“ auf Position vier sagt aus, dass in Richtung \mathbf{a}_3 das einzige Symmetrieelement die Identität ist. Die Angabe der „1“ ist hier nicht redundant, da ohne sie die Unterscheidung von der nicht äquivalenten Raumgruppe $P\bar{3}1c$ nicht möglich wäre.

Das „m“ ist das Zeichen für eine Spiegelebene senkrecht zu der Achse auf dessen Position es steht. Für Gleitspiegelebenen werden „a“, „b“ oder „c“ verwendet, je nachdem, ob die Verschiebung eines halben Gittervektors entlang \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 oder \mathbf{a}_3 erfolgt. Das Zeichen „n“ beziehungsweise „d“ steht für eine Gleitspiegelebene mit einer Translation um eine halbe beziehungsweise viertel Flächendiagonale. Das „e“ steht für eine Gleitebene bei der entlang beider verbleibender Gittervektoren um eine halbe Länge verschoben wird.

1 Grundlagen

Schraubungen werden durch zwei Ziffern definiert. Bei einer Schraubung mit den Ziffern n_l wird jede Rotation um $360^\circ/n$ gefolgt von einer Translation um eine Länge von l/n Gittervektoren.

1.1.2 Die Kristallbasis

Im vergangenen Unterabschnitt wurden Begriffe und Symbole eingeführt, welche die Kristallsymmetrie beschreiben. Zur vollständigen Beschreibung eines Kristalls muss außerdem die *Basis*, welche durch die Symmetrie reproduziert wird, definiert werden. Die Angabe der Basis geschieht entweder durch die Angabe der Atome und deren Positionen oder durch die Angabe der Verteilung der Ladungsträgerdichte. Ein Beispiel für die erste Variante findet sich im Anhang. Eine Ladungsträgerdichte-Verteilung kann man angeben, indem man die Elementarzelle in gleich große Volumina unterteilt und die Ladung jedes dieser Volumina angibt.

1.1.3 Das reziproke Gitter

Das *reziproke Gitter* wird durch die drei *reziproken Gittervektoren* definiert

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (1.2)$$

diese spannen das reziproke Gitter auf. Die Bezeichnung *reziprok* ist durch die Beziehung

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij} \quad (1.3)$$

(δ_{ij} : Kronecker-Delta) begründet.

Über die reziproken Gittervektoren ist die Einführung von *Gitterebenen* möglich. Dies sind Ebenen, die von den Gittervektoren aufgespannt werden. Die Gitterebenen werden über die reziproken Gittervektoren und die *Millerschen Indizes* (hkl) definiert [37, 38]. Der reziproke Gittervektor

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (1.4)$$

steht senkrecht zu den Gitterebenen mit den Millerschen Indizes (hkl). Da sich das Kris-

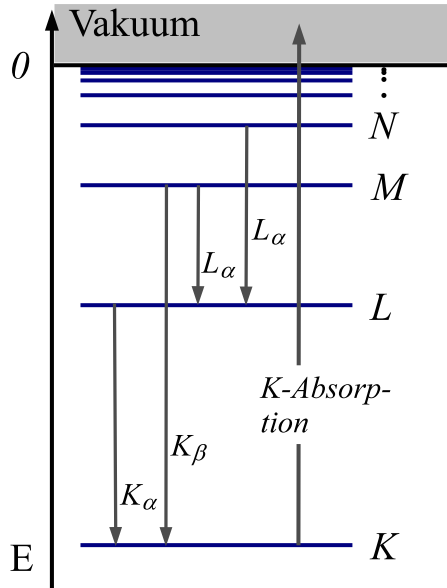


Abbildung 1.2: Energieniveau-Schema eines Atoms. Mögliche Emissions- und Absorptionsübergänge sind durch Pfeile gekennzeichnet.

tallgitter unendlich fortsetzt, gibt es auch unendlich viele, zueinander parallele Ebenen mit den gleichen Millerschen Indizes. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Gitterebenen ist gegeben durch

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{H}_{hkl}|}. \quad (1.5)$$

1.2 Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie

Röntgenstrahlung kann bei der Transmission durch Materie sowohl gestreut als auch absorbiert werden. Im Folgenden wird zuerst auf die Absorption eingegangen, danach wird die inelastische Streuung und dann die elastische Streuung diskutiert.

Die Absorption eines Photons durch ein Atom unter der Emission eines Elektrons wird *innerer photoelektrischer Effekt* genannt. Die Transmission der Röntgenstrahlung nimmt dabei, nach dem Lambert-Beerschen Gesetz, exponentiell mit der Eindringtiefe L ab [41],

$$T = \exp^{-\sigma n_{\rho} L}. \quad (1.6)$$

Hier ist n_{ρ} die Anzahldicke der Elektronen im absorbierenden Zustand und σ der Wir-

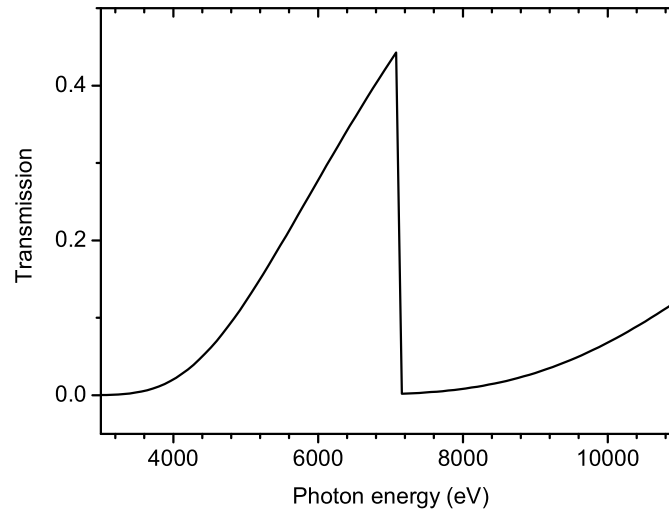


Abbildung 1.3: Theoretische Werte der Transmission einer 20 μm dicken Eisen-Probe [40]

kungsquerschnitt des Elektronenübergangs. Das frei werdende Elektron nimmt die Überschussenergie als kinetische Energie auf und wird diese zum Beispiel bei der Erzeugung von Sekundärelektronen wieder abgeben. Das absorbierende Atom bleibt als energetisch angeregtes Ion zurück und wird meist unter Aussendung eines Fluoreszenzphotons in den Grundzustand zurückkehren, wobei die Lebensdauer des angeregten Zustands wenige Femtosekunden beträgt. Diese Fluoreszenz wird charakteristische Röntgenstrahlung genannt, da sie aufgrund der diskreten atomaren Energieniveaus schmale Spektrallinien zeigt welche für jedes chemische Element charakteristische Energien besitzen. In Abbildung 1.2 sind einige Emissionsübergänge dargestellt und deren Bezeichnungen angegeben.

In Abbildung 1.3 ist ein Transmissionsspektrum für Eisen mit einer Schichtdicke von 20 μm dargestellt. Die Transmission nimmt bei 3 keV mit zunehmender Photonenenergie deutlich zu, fällt jedoch bei 7 keV fast instantan auf unter 1 % ab. An dieser Stelle setzt die Absorption der K-Schale ein, was zu einer deutlichen Zunahme der Absorption führt. Anders als im sichtbaren Spektralbereich nimmt die Transmission bei zunehmender Photonenenergie nicht wieder genauso schnell zu. Dies liegt daran, dass die Energiezustände des freien Elektrons beliebig dicht liegen¹. Das die Transmission ober-

¹Es sind auch Anregungen in unbesetzte gebundene Zustände möglich, diese liegen im Energiebereich

1.2 Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie

halb der Absorptionskante trotzdem abnimmt liegt an der Frequenzenabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts. Dieser lässt sich abschätzen durch folgende Formel [41],

$$\sigma \approx \frac{\pi}{12} \frac{\alpha^3 Z^4}{n^2} r_0^2 \left(\frac{\omega_0}{\omega} \right)^3. \quad (1.7)$$

Dabei ist α die Feinstrukturkonstante, Z die Kernladungszahl, n die Hauptquantenzahl, r der klassische Elektronenradius, ω_0 die relativistische Grenzfrequenz und ω die Röntgenfrequenz. Der Wirkungsquerschnitt ist demnach antiproportional zur dritten Potenz der Röntgenfrequenz.

Insbesondere bei Energien leicht oberhalb der Absorptionskante gibt es oszillatorische Abweichung von den in Abbildung 1.3 gezeigten theoretischen Werten der Absorption [42]. Diese Abweichungen stammen von der Interferenz der Photoelektronenwelle mit der von den Nachbaratomen zurückgestreuten Welle [43]. Je nachdem in welchen Energiebereich man dieses Phänomen beobachtet, spricht man von *near edge X-ray absorption fine structure* (NEXAFS, 10-50 eV) oder von *extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS, 50-1000 eV) [42]. Da die Interferenz aus erzeugter und zurückgestreuter Welle von den Atomabständen abhängt, sind die NEXAFS- beziehungsweise EXAFS-Spektren empfindlich für die Struktur. Durch Modellrechnungen können die Atomabstände aus diesen Spektren errechnet werden.

Die inelastische *Compton-Streuung* kann nur innerhalb der Quantenmechanik erklärt werden und wird als elastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Elektron beschrieben. Bei dem Stoß ist neben dem Impulsübertrag auch ein Energieübertrag zum Elektron möglich, dabei ist der Energieübertrag abhängig von der Wellenlänge und dem Streuwinkel [42]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Energie der Röntgenphotonen (8 keV) spielt die inelastische Streuung praktisch keine Rolle [44] und wird daher im Folgenden nicht mehr beachtet.

Die *elastische Streuung* von Röntgenstrahlung durch Materie lässt sich am anschaulichsten in der klassischen Elektrodynamik beschreiben. Das elektrische Feld der Röntgenstrahlung führt zur Beschleunigung der Elektronen der durchstrahlten Materie. Die oszillatorisch getriebenen Elektronen führen wiederum zur Abstrahlung eines elektromagnetischen Feldes mit der gleichen Frequenz wie das eingestrahlte Lichtfeld. Dieser

der Röntgenphotonen sehr dicht bei der Energie der freien Elektronen.

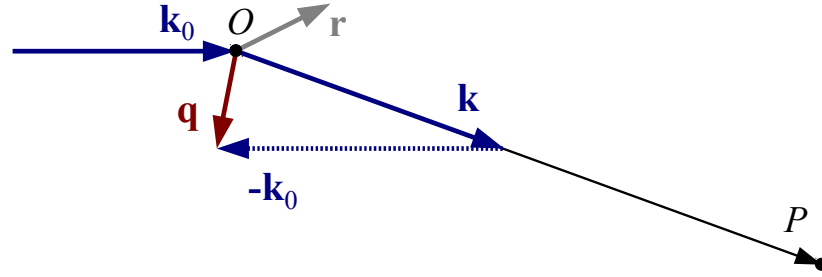


Abbildung 1.4: Streugeometrie. \mathbf{k}_0 und \mathbf{k} sind die Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Welle, $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ der Streuvektor, O die Atomposition und P der Beobachtungspunkt [37].

Streuprozess wird Thomson-Streuung genannt, der totale Wirkungsquerschnitt für ein Elektron beträgt [42]

$$\sigma_T = \left(\frac{8\pi}{3}\right) r_0^2 = 6.65 \cdot 10^{-25} \text{cm}^2, \quad (1.8)$$

wobei r_0 der klassische Elektronenradius ist. Die Intensität der Welle, die von einem Elektron gestreut wird, ergibt sich zu

$$I_e = I_0 \frac{\sigma_T}{R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right). \quad (1.9)$$

Dabei ist I_0 die einfallende Intensität, R der Abstand des Beobachtungspunktes vom Elektron und 2θ der Streuwinkel. Der Term $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ ist der Polarisationsfaktor für unpolarisierte einfallende Strahlung.

Da bei der Thomson-Streuung die Kohärenz der einfallenden Strahlung erhalten bleibt, müssen die Streubeiträge von mehreren Elektronen phasenrichtig aufaddiert werden. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 1.4 die Streugeometrie für eine einfallende ebene Welle dargestellt. Gezeigt ist der Wellenvektor der einfallenden Welle \mathbf{k}_0 und der gestreuten Welle \mathbf{k} , deren Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, ein Ortsvektor \mathbf{r} , die Atomposition im Ursprung O und der Beobachtungspunkt P . Ist der Abstand $|\overrightarrow{OP}|$ des Atoms zum Detektor groß im Vergleich zur Ausdehnung des Atoms, dann kann die gestreute Welle als ebene Welle betrachtet werden. Die Phase der am Ort \mathbf{r} gestreuten Welle ergibt sich dann zu $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ [37]. Der Atomformfaktor $f(\mathbf{q})$ ist das Integral des Produkts der Ladungs-

1.3 Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

trägerdichte $\rho(\mathbf{r})$ mit dem Phasenfaktor $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ [42]:

$$f(\mathbf{q}) = \int \rho(r) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (1.10)$$

Der Wert des Atomformfaktors gibt die Anzahl der Elektronen an die den gleichen Streuquerschnitt hätten, wenn sie im Zentrum des Atoms konzentriert wären.

Für alle Atome und einige Ionen können Ergebnisse von Berechnungen der Atomformfaktoren, ausgedrückt in den sogenannten Cromer-Mann-Faktoren, in der Literatur [45] gefunden werden. Hier wird eine kugelsymmetrische Verteilung der Elektronen im Atom angenommen.

1.3 Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

Wie in Abschnitt 1.1.3 beschrieben, besteht ein Kristall aus sehr vielen Einheitszellen, welche wiederum jeweils die gleiche Basis beinhalten. Daher können die Streuamplituden über alle Atome der Basis und über alle Einheitszellen summiert werden. Die Summe über die Atome wird analog zum Atomformfaktor im Strukturfaktor zusammengefasst,

$$F(\mathbf{q}) = \sum_n f_n(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n}. \quad (1.11)$$

Hier ist $\mathbf{r}_n = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$ der Ortsvektor vom n -ten Atom, mit den Relativkoordinaten x, y, z . Der Wert des Strukturfaktors entspricht der Elektronenzahl, welche konzentriert im Ursprung der Einheitszelle die gleiche Streuamplitude hätte wie die gegebene Elektronenverteilung.

Nach Einführung des Strukturfaktors kann die Streuung des Kristalls als Streuung am dreidimensionalen Gitter betrachtet werden, wobei sich $F(\mathbf{q})$ Elektronen auf jedem Gitterplatz befinden. Nach der Summation über alle Gitterpunkte und einigen Umformungen [37], ergibt sich die Intensität der vom Kristall gestreuten Welle zu

$$I(\mathbf{q}) = I_e |F(\mathbf{q})|^2 \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2(N_i \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i / 2)}{\sin^2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i / 2)}, \quad (1.12)$$

wobei I_e alle strukturunabhängigen Konstanten enthält und N_i die Anzahl der Einheits-

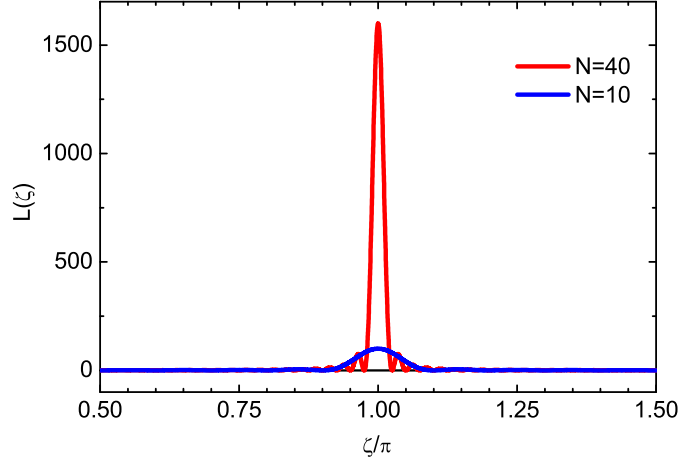


Abbildung 1.5: Laue'sche Interferenzfunktion [37].

zellen in Richtung der i -ten Koordinate ist. Gleichung 1.12 enthält ein Produkt von drei Funktionen der Form

$$L(\zeta) = \frac{\sin^2 N\zeta}{\sin^2 \zeta}, \quad (1.13)$$

mit $\zeta = \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i/2$. Die Funktionen $L(\zeta)$ werden Laue'sche Interferenzfunktionen genannt. In Abbildung 1.5 sind zwei Beispiele für $N = 10$ und $N = 40$ dargestellt. Die Funktionen besitzen Maxima bei $\zeta = m\pi$, mit $m = 0, 1, 2, \dots$. Die Höhe der Maxima ist proportional zu N^2 und die Breite ist umgekehrt proportional zu N . Für makroskopische Kristalle ist N sehr groß² und die Maxima der Laue'schen Interferenzfunktionen ergeben scharfe Spitzen. Daher können die Laue'schen Interferenzfunktionen für makroskopische Kristalle durch die Laue-Bedingung ersetzt werden, welche sich aus den Bedingungen für Maxima von Gleichung 1.12, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = m_i\pi$, ergeben. Verwendet man außerdem Gleichung 1.3, dann ergibt sich daraus die Laue-Bedingung:

$$\mathbf{q} = \mathbf{H}_{hkl}. \quad (1.14)$$

Man erhält genau dann konstruktive Interferenz, wenn der Streuvektor gleich einem reziproken Gittervektor ist. Die Summation über die Einheitszellen ergibt also, dass

²Für ein Kristall mit einer Kantenlänge von $1\mu\text{m}$ und einer Einheitszelle mit einer Kantenlänge von 1nm ist $N = 1000$.

1.3 Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

es nur für definierte Orientierungen³ des Kristalls bezüglich der einfallenden Welle zur konstruktiven Interferenz kommt. Diese Interferenzen wurden von W. H. und W. L. Bragg als Reflexionen an den Gitterebenen (hkl) gedeutet [46]. Wie bei der Reflexion im sichtbaren Spektralbereich gilt, dass der Flächennormalenvektor der (hkl) -Ebene, der Wellenvektor der einfallenden Welle und der Wellenvektor der auslaufenden Welle in einer Ebene liegen. Außerdem gilt das Reflexionsgesetz: Ausfallswinkel gleich Einfallswinkel. Die Bragg-Bedingung stellt einen Zusammenhang zwischen dem Gitterebenenabstand d_{hkl} und dem Reflexionswinkel (Bragg-Winkel) θ_{hkl} her [46]:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda}. \quad (1.15)$$

Sie folgt aus der Laue-Bedingung (Gleichung 1.14), wenn man auf beiden Seiten den Betrag berechnet.

Setzen wir die Laue-Bedingung in Gleichung 1.11 ein, dann können wir jeder Gitterebennenschar (hkl) einen Strukturfaktor zuordnen:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n(\mathbf{q}_{hkl}) e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}. \quad (1.16)$$

Hier wurde der Ortsvektor ersetzt durch $\mathbf{r}_n = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z_n\mathbf{a}_3$ und $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}$ verwendet. \mathbf{q}_{hkl} ist derjenige Streuvektor, der die Laue-Bedingung $\mathbf{q}_{hkl} = \mathbf{H}_{hkl}$ erfüllt.

1.3.1 Strukturanalyse

Betrachtet man den Inhalt der Einheitszelle nicht als Menge von Atomen an diskreten Orten, sondern als kontinuierliche Elektronendichte $\rho(x, y, z)$, dann kann der Strukturfaktor aus der Fouriertransformation der Elektronendichte berechnet werden [14, 37]:

$$F_{hkl} = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} c dx dy dz, \quad (1.17)$$

wobei

$$c = \frac{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{|\mathbf{a}_1| \cdot |\mathbf{a}_2| \cdot |\mathbf{a}_3|} \quad (1.18)$$

³In dieser Arbeit wird, wenn nicht anders erwähnt, immer von monochromatischem Licht ausgegangen.

1 Grundlagen

ein Korrekturfaktor für nicht orthogonale Gittervektoren ist. Umgekehrt kann die Elektronendichte in eine Fourierreihe zerlegt werden:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (1.19)$$

Um aus Gleichung 1.19 $\rho(x, y, z)$ zu berechnen, müssen alle Strukturfaktoren F_{hkl} bestimmt werden.

Die Intensität eines Bragg-Reflexes ist abhängig vom Strukturfaktor der entsprechenden Gitterebenschar (siehe Gleichung 1.12),

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2. \quad (1.20)$$

Daher können aus den Intensitäten der Bragg-Reflexe die Beträge der Strukturfaktoren bestimmt werden.

Messung der Bragg-Reflexe

Zur Messung vieler Bragg-Reflexe können verschiedene Methoden angewendet werden. Die Verfahren sind in Abbildung 1.6 (linke Spalte) schematisch dargestellt. Beim Drehkristallverfahren (Abbildung 1.6 a) wird durch Bestrahlen mit monochromatischer Röntgenstrahlung und Drehen eines Einkristalls die Laue-Bedingung für verschiedene Gitterebenen erfüllt. Es kommt zu Reflexionen in unterschiedliche Richtungen, was durch die Punkte auf der Detektorfläche angedeutet wird (Abbildung 1.6, mittlere Spalte). Wie die Laue-Bedingung durch Drehen eines Einkristalls für mehrere Gitterebenen erfüllt wird, kann durch die Ewald-Konstruktion veranschaulicht dargestellt werden. Diese ist in Abbildung 1.6 (rechte Spalte) für ein zweidimensionales Gitter im reziproken Raum gezeigt. Die Ewald-Kugel hat den Durchmesser $2 \cdot |\mathbf{k}_0|$ und den Mittelpunkt am Ursprung von \mathbf{k}_0 . Die Spitze von \mathbf{k}_0 zeigt auf den Ursprung des reziproken Gitters. Die Ewald Kugel wird nun, statt dem reziproken Gitter, um den Ursprung gedreht. Die Laue-Bedingung, $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{H}_{hkl}$, ist immer genau dann erfüllt, wenn die Ewald Kugel einen reziproken Gittervektor \mathbf{H}_{hkl} schneidet. In Abbildung 1.6 (rechte Spalte) sind exemplarisch zwei solcher Fälle dargestellt.

Beim Pulververfahren (Debye-Scherrer-Verfahren) verwendet man monochromatische

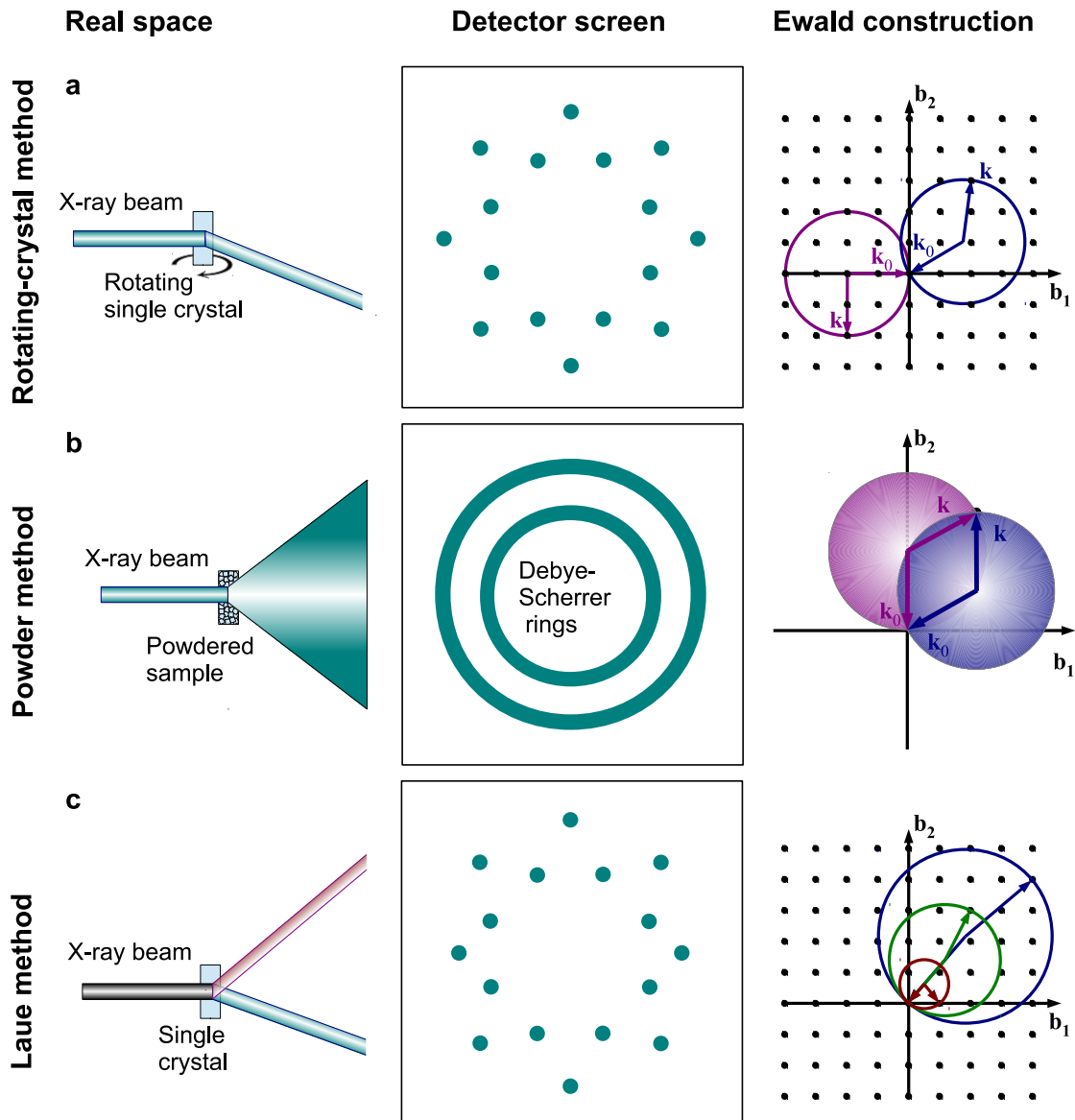


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der drei Beugungsverfahren.

1 Grundlagen

Röntgenstrahlung und eine polykristalline Probe mit ca. 10^8 Kristalliten (Abbildung 1.6 b). Die große Anzahl von Kristalliten garantiert, dass jede mögliche Orientierung gleich häufig vertreten ist. Damit wird jede Gitterebenschär (hkl) einen Beugungskegel mit dem halben Öffnungswinkel von 2θ erzeugen. Auch hier kann die Ewald-Konstruktion zur Veranschaulichung verwendet werden. In Abbildung 1.6 (b, rechte Spalte) sind, zur besseren Übersicht, nur zwei Dimensionen und ein reziproker Gitterpunkt dargestellt. Da bezüglich der einfallenden Röntgenwelle alle möglichen Kristallorientierungen vorkommen, sind in der Ewald-Konstruktion alle Orientierungen der Ewald-Kugel bezüglich des reziproken Gitters möglich. Für den zweidimensionalen Fall und nur einen reziproken Gitterpunkt führt dies zu zwei Lösungen. Lässt man außerdem Drehungen der Ewald-Kugel in der dritten Dimension zu, dann ergibt sich ein ganzer Kreis von Lösungen. Dies führt auf dem Detektorschirm zu einem Debye-Scherrer-Ring für jeden reziproken Gittervektor für den $2 \cdot |\mathbf{k}_0| < \mathbf{H}_{hkl}$ gilt.

Beim Laue-Verfahren kommt ein ruhendes Einkristall zum Einsatz und ein breites Röntgenspektrum wird angeboten (Abbildung 1.6 c). Auch hier wird die Laue-Bedingung für verschiedene Gitterebenschären erfüllt und man erzeugt, ähnlich dem Drehkristallverfahren, ein Beugungsbild mit vielen Maxima. Auch das Laue-Verfahren kann mit der Ewald-Konstruktion anschaulich dargestellt werden. Hier verändert sich die Größe der Ewald-Kugel, ihre Orientierung bleibt jedoch unverändert. Die in dieser Arbeit verwendete Röntgenquelle bietet nur ein sehr schmales Spektrum, damit kann mit dieser das Laue-Verfahren nicht verwendet werden.

Rekonstruktion der Ladungsträgerdichte

Da einerseits nur der Betrag des komplexen Strukturfaktors bestimmt werden kann (Phasenproblem) und andererseits die Messung aller Strukturfaktoren nicht möglich ist, ist die direkte Bestimmung der Ladungsträgerdichte mit Gleichung 1.19 nicht möglich. Es gibt mehrere Näherungsmethoden die eine Ladungsträgerdichte berechnen und aus Gleichung 1.17 die komplexen Strukturfaktoren bestimmen. Zur Verfeinerung der berechneten Struktur wird die Differenz zwischen den berechneten und den gemessenen Strukturfaktorbeträgen minimiert. Je mehr Strukturfaktorbeträge gemessen werden, desto eindeutiger sind diese Verfeinerungsmethoden [16].

Patterson-Funktion: Die Patterson-Funktion ist die Autokorrelationsfunktion der Ladungsträgerdichte [16, 37],

$$P(\mathbf{u}) = \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r} + \mathbf{u})d\mathbf{r}, \quad (1.21)$$

wobei \mathbf{u} ein Abstandsvektor im Ortsraum ist. Es lässt sich zeigen, dass die Patterson-Funktion direkt aus dem Strukturfaktorbetragsquadraten berechenbar ist [16],

$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos(2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{u}). \quad (1.22)$$

Die Patterson-Funktion hat Maxima an den Positionen die den Verbindungsvektoren beliebiger Atompaare entsprechen. Für N Atome gibt es $N(N - 1)$ Paare und damit auch genauso viele Maxima der Patterson-Funktion. Hinzu kommt das Hauptmaximum im Ursprung, welches sich aus der Paarung aller Atome mit sich selbst ergibt. Demnach gibt es in der Patterson-Verteilung deutlich mehr Maxima als in der Ladungsträgerdichte-Verteilung und eine Interpretation ist nur bei einfacheren Strukturen möglich. Vereinfacht wird die Situation, wenn sich in der untersuchten Struktur nur wenige schwere Atome befinden, welche zu besonders dominanten Maxima in der Patterson-Verteilung führen.

Charge-Flipping: Eine einfache, aber sehr effektive, iterative Methode zur Findung der Strukturfaktorphasen ist das Charge-Flipping [16]. Hier wird die Ladungsträgerdichte mit Gleichung 1.19 mit willkürlichen Phasen berechnet. Dann wird die Ladungsträgerdichte jedes Punktes im Ortsraum mit -1 multipliziert, wenn ihr Wert unterhalb einer wählbaren Schwelle liegt. Auf Grundlage der sich ergebenden Ladungsträgerdichte, werden temporäre Strukturfaktoren berechnet. Die Strukturfaktoren der folgenden Iteration haben wieder den Betrag aus der Messung und die Phase der temporären Strukturfaktoren.

Resonante Röntgenbeugung: Sind alle Atomformfaktoren reell, dass heißt die Ladungsträgerdichte der Atome kugelsymmetrisch und die Röntgenabsorption vernachlässigbar, dann kann man aus Gleichung 1.16 das Friedel'sche Gesetz ableiten, $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}^*$

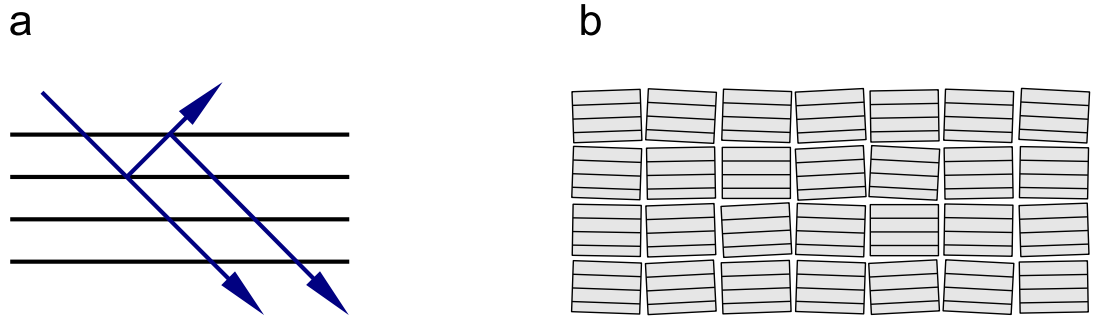


Abbildung 1.7: (a) Veranschaulichung von Bragg-Reflexen höherer Ordnung. (b) Idealisierter imperfekter Kristall, aufgebaut aus perfekten Einkristallen, die zueinander verkippt sind

(a^* ist die konjugiert komplexe Zahl zur komplexen Zahl a). Verwendet man jedoch eine Röntgenwellenlänge nahe einer Absorptionskante eines Atoms, dann ist dessen Atomformfaktor komplex und muss durch eine Dispersionskorrektur ergänzt werden [42],

$$f^r = f + f' + if''. \quad (1.23)$$

Dabei ist f' und f'' der Real- und Imaginärteil der Dispersionskorrektur. Das Friedelsche Gesetz ist hier nicht mehr gültig. In diesem Fall unterscheidet sich die Intensität der sogenannten Friedel-Paare, $I_{hkl} \neq I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, was zur Bestimmung von Strukturfaktor-Phasen genutzt werden kann.

MAD-Methode: Zur Strukturbestimmung von komplexen Proteinkristallen wird die MAD-Methode (englisch: *multi-wavelength anomalous diffraction method*) verwendet, welche ebenfalls die Dispersion der Atomformfaktoren ausnutzt. Hier wird durch Messung der Strukturfaktorbeträge bei verschiedenen Röntgenwellenlängen die Dispersion des Atomformfaktors ausgenutzt, um die Phase der Strukturfaktoren zu bestimmen [42].

1.3.2 Kinematischer Grenzfall und Mosaizität der Kristalle

In Abschnitt 1.3.1 wurde ein Zusammenhang zwischen den Intensitäten von Bragg-Reflexen und den Strukturfaktoren der reflektierenden Gitterebenschar hergestellt. Dabei geht man von der Annahme aus, dass die reflektierte Röntgenstrahlung nicht

1.3 Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen

nochmals von den Gitterebenen reflektiert wird. Mehrfachreflektionen sind prinzipiell möglich, da der reflektierte Strahl mit den Gitterebenen, die den Primärstrahl reflektiert haben, den gleichen Winkel einschließt, was in Abbildung 1.7 a dargestellt ist. Da die Reflektivität einer einzelnen Gitterebene sehr klein ist, müssen diese über einen großen Bereich perfekt parallel sein, damit der in Abbildung 1.7 a dargestellte Fall auftritt. Sind nur kleine Bereiche des Kristalls perfekt angeordnet, wie beim in Abbildung 1.7 b dargestellten idealisiert imperfekten Kristall, dann kann man höhere Ordnungen der Bragg-Reflexe vernachlässigen, man spricht vom kinematischen Grenzfall. Spielen Mehrfachreflektion eine Rolle, muss man die Röntgenbeugung durch Lösung der Maxwellgleichung beschreiben. Bei dieser Beschreibung ist der wesentliche Unterschied zur konventionellen Optik, dass Röntgenwellenlängen in der Größenordnung der Atomabstände liegen. Daher muss die Dielektrizitätskonstante ortsabhängig eingeführt werden. Diese Behandlung wird dynamische Beugungstheorie genannt und wird in zahlreichen Büchern zur Röntgenbeugung beschrieben [37, 42, 47].

Ist im speziellen Fall die kinematische Näherung nicht gültig, dann kann neben der Änderung der Kristallstruktur, im Sinne von Gleichung 1.20, auch eine Änderung der Kristallqualität zur Intensitätsänderung eines Röntgenreflexes führen [48]. Da eine Unterscheidung der beiden Ursachen ohne zusätzliche Informationen nicht möglich ist, sollten bei Messungen der zeitaufgelösten Röntgenbeugung Kristalle verwendet werden, die die Bedingungen für den kinematischen Grenzfall erfüllen.

Ob im Einzelfall die kinematische oder dynamische Beugung vorliegt, kann mit Hilfe der Extinktionstiefe entschieden werden. Ist diese deutlich größer als die Kristalltiefe oder die Absorptionstiefe oder die Tiefe der Mosaikblöcke, dann liegt der kinematische Grenzfall vor.

2 Femtosekunden-Röntgenbeugung

Die Femtosekunden-Röntgenbeugung unterscheidet sich von der stationären Röntgenbeugung insofern, dass sie Strukturen in einem Nicht-Gleichgewichtszustand bestimmt. Dazu wird ein Kristall mit einem ultrakurzen Lichtimpuls angeregt und anschließend nach einem variablen Zeitabstand mit einem ultrakurzen Röntgenimpuls abgefragt. Um den Zeitverlauf eines Prozesses zu verfolgen, wird das Experiment bei verschiedenen Zeitabständen wiederholt. Dabei muss zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen unterschieden werden. Bei Untersuchungen von reversiblen Prozessen befindet sich das System bei der nächsten Anregung wieder im Grundzustand. Bei irreversiblen Prozessen muss das System nach jeder Anregung durch ein identisches System ersetzt werden. Beispiele für zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente von irreversiblen [49–51] und reversiblen Prozessen [52–55] können in der Literatur gefunden werden. In dieser Arbeit wurden ausschließlich reversible Prozesse untersucht.

Ein wesentlicher Bestandteil der Femtosekunden-Röntgenbeugung ist die Erzeugung der Röntgenimpulse. Dafür werden verschiedene Konzepte in Abschnitt 2.1 vorgestellt. Die Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung unterscheidet sich nicht von der Detektion in der stationären Röntgenbeugung, da durch das stroboskopische Prinzip der Anregungs-Abfrage-Methode der transiente Zustand eingefroren wird. Trotzdem gibt es spezielle Anforderungen, die die Detektoren erfüllen müssen, damit die Experimente möglichst effizient durchgeführt werden können. Diese Thematik wird in Abschnitt 2.4 behandelt.

2.1 Erzeugung von Femtosekunden-Röntgenimpulsen

Es gibt verschiedene Methoden zur Erzeugung ultrakurzer Impulse harter Röntgenstrahlung. In der klassischen Röntgenröhre können die Elektronen, statt durch thermisches Heizen durch einen Femtosekunden-Laserimpuls aus der Anode gelöst werden [19, 56].

2 Femtosekunden-Röntgenbeugung

Dies ist eine sehr einfache Methode ultrakurze Röntgenimpulse zu erzeugen. Die Erzeugung von Femtosekundenröntgenimpulsen ist jedoch bisher nicht gelungen, da die Coulomb-Abstoßung zu einer deutlichen Verlängerung des Elektronenimpulses führt. Insbesondere bei großen Röntgenflüssen, für die viele Elektronen aus der Anode gelöst werden müssen, wird die Erzeugung ultrakurzer Impulse immer schwieriger. Um die Verbreiterung des Elektronenimpulses gering zu halten, sollte die Anodenspannung möglichst groß gewählt werden [56, 57].

Die sogenannte *Slicing-Technik* verwendet Elektronenimpulse mit einer Länge im Pikosekundenbereich, welche in einen Elektronenspeicherring erzeugt werden [58]. Es wird zunächst die Energie eines ultrakurzen Teils des Elektronenimpulses leicht verändert. Dies erreicht man, indem das Magnetfeld des *Wigglers* durch einen Femtosekundenlaserpuls überlagert wird. Durch einen Umlenkmagneten wird der energetisch modifizierte Teil des Elektronenimpulses von dem unmodifizierten Teil räumlich getrennt. In einem Undulator wird der ultrakurze Elektronenimpuls beschleunigt, was zur Abstrahlung von Femtosekunden-Röntgenimpulsen führt. Quellen, die mit der Slicing-Technik arbeiten, liefern sowohl weiche [59] als auch harte Röntgenstrahlung [60, 61].

Zwei weitere Methoden sind bekannt, um Femtosekundenimpulse direkt von Synchrotron-Röntgenimpulsen abzutrennen. Der sogenannte Bragg-Schalter reflektiert Röntgenstrahlung für einen sehr kurzen Zeitraum, nachdem er durch einen Femtosekunden-Laser angeregt wurde [62–64]. Außerdem ermöglicht der Borrmann-Effekt das Schalten der anomalen Transmission durch Photoanregung eines perfekten Kristalls [65, 66]. Bei diesen beiden Methoden wird, wie auch bei der Slicing-Technik, aus einem etwa 100 ps langen Impuls ein etwa 100 fs langer Impuls abgetrennt. Bei der Abtrennung kann demnach ungefähr 1/1000 der Leistung des ursprünglichen Röntgenimpulses in den ultrakurzen Röntgenimpuls überführt werden.

Eine große Steigerung des Röntgenflusses gelingt mit dem Röntgen-Freie-Elektronen-Laser (XFEL) [67, 68]. Hier werden Elektronen erst zu hohen Energien beschleunigt und dann von einem Undulator auf eine sinusförmige Bahn gezwungen. Die Elektronen erreichen in einem Linearbeschleuniger nahezu Lichtgeschwindigkeit. Die vorerst relativ langen Elektronenbündel treten in den Undulator ein und emittieren aufgrund ihrer beschleunigten Bewegung harte Röntgenstrahlung. Der größte Teil dieser Strah-

Tabelle 2.1: Vergleich der Leistungsfähigkeit typischer Femtosekunden-Röntgenquellen: fs-Röntgenröhre [56], Slicing-Technik [61], XFEL [67], Plasmaquelle [75, 76].

	fs-Röntgenröhre	Slicing-Technik	XFEL	Plasmaquelle
Photonenfluss	$1 \cdot 10^{10} / (4\pi \text{ sr s})$	$6 \cdot 10^4 / (0,1 \% \text{ BW s})$	$6 \cdot 10^{13} / (0,5 \% \text{ BW s})$	$4 \cdot 10^{10} / (4\pi \text{ sr s})$
Photonenenergie	8 keV	8 keV	8 keV	8 keV
Repetitionsrate	250 kHz	2 kHz	30 Hz	1 kHz
Pulslänge	160 fs	140 fs	100 fs	100 fs

lung wird an den Umkehrpunkten, wo die Beschleunigung maximal ist, parallel zum Elektronenstrahl emittiert. Die Röntgenstrahlung bewegt sich schneller fort als die Elektronen, die sie emittierten, und wird diese in der Folge überholen. Die Elektronen werden von ihrer Strahlung derart beschleunigt und verzögert, dass sich sehr kurze Sub-Bündel bilden. Diese Sub-Bündel emittieren ebenfalls Röntgenstrahlung, welche wiederum die Sub-Bündel noch stärker komprimiert. Nach ausreichender Undulatorlänge entstehen so Röntgenimpulse mit weniger als 100 fs Impulslänge und einer Brillanz ¹ von $5 \times 10^{33} \text{ Photonen/s/mm}^2/\text{mrad}^2/0,1\% \text{ Bandbreite}$ [70]. Die ersten Experimente mit einem XFEL für harte Röntgenstrahlung wurden mit der *Linac Coherent Light Source* durchgeführt [71, 72]. Außerdem wird in Japan im *Spring8* [73] ein System betrieben und in Deutschland soll der *European XFEL* im Jahr 2015 in Betrieb genommen werden [70]. Ferner ist in der Schweiz [74] ein weiterer XFEL in Planung.

Die Verwendung einer Laserplasmaquelle hat den großen Vorteil, dass sie auf einem wesentlich einfacheren Aufbau basiert. Sie nutzt intensive Laserstrahlung, welche auf ein Metall (*Target*) fokussiert wird. Das elektrische Feld löst Elektronen von der Metalloberfläche und beschleunigt diese im Vakuum. Kehrt sich das elektrische Feld um, so werden die Elektronen zurück in Richtung Target beschleunigt. Sobald die energiereichen Elektronen auf das Metallband auftreffen, werden sie abrupt abgebremst. Dies führt sowohl zu einem breiten Bremsstrahlungshintergrund als auch zur Erzeugung von K-Löchern und folglich zur Abstrahlung von charakteristischer K_α -

¹Diese physikalische Größe gibt das Vermögen einer Röntgenquelle an intensive Bragg-Reflexe zu erzeugen. Sie ergibt sich im Fokus aus der Intensität dividiert durch die Strahldivergenz und die relative spektrale Breite [69]. Sie eignet sich besonders gut zum Vergleich verschiedener Röntgenquellen, da sie durch die Verwendung von Optiken nicht verbessert werden kann.

2 Femtosekunden-Röntgenbeugung

Röntgenstrahlung. Um den Einfluss der Fluoreszenzlebensdauer des 2p-1s-Übergangs auf die Zeitstruktur der Röntgenimpulse abzuschätzen, wird die Lebensdauer im Folgenden abgeschätzt. Dazu wird die bekannte Fluoreszenzlebensdauer von Wasserstoff, $\tau_{2p-1s}(Z_H = 1) = 2 \text{ ns}$ [77], und die Näherungsformel $\tau_{2p-1s}(Z) \propto 1/Z^4$ [78] verwendet. Man erhält $\tau_{2p-1s}(Z_{Cu} = 29) = 2 \text{ ns} \cdot 1/29^4 = 3 \text{ fs}$.

Eine wichtige Eigenschaft der Plasmaquelle ist die Energieverteilung der heißen (beschleunigten) Elektronen. Diese kann entweder mit dem Modell des *vacuum heating* [79] (Brunel-Effekt) oder mit einer Computersimulation [80, 81] (*particle-in-cell*, PIC) abgeschätzt werden. Damit diese Näherungsmethoden zuverlässige Werte liefern, muss die Impulsform des treibenden Lasers gut bekannt und möglichst sauber, das heißt ohne Vorimpulse, sein. Ist die Energieverteilung der Elektronen bestimmt, dann kann deren Abbremsvorgang im Target-Material mit der CSDA-Reichweite [82] (*continous slowing down approximation range*) oder einer Monte-Carlo-Simulation [80, 81] berechnet werden. Anhand dieser Daten kann die Zeitstruktur des Röntgenimpulses bestimmt werden. Die wichtigsten Erkenntnisse sind: Es gibt eine, vom Targetmaterial abhängige, Laserintensität, bei der die Röntgenerzeugung maximal Effizient ist. Die Länge der Röntgenimpulse steigt mit steigender Laserintensität, da die heißen Elektronen immer tiefer ins Target eindringen. Die effiziente Erzeugung ultrakurzer ($\sim 100 \text{ fs}$) Röntgenimpulse mit Plasmaquellen ist nur mit sehr dünnen Targetfolien möglich.

In den Jahren 1987 und 1991 wurden erste Arbeiten zu Laserplasmaquellen veröffentlicht [83–85]. Hier wurde von Quellen mit einem breiten Bremsstrahlungskontinuum um 1 keV berichtet. In der Folge wurden Quellen mit großen Anteil an charakteristischer K_α -Strahlung entwickelt [80, 86, 87].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden mit einer Laserplasmaquelle durchgeführt, wobei 20 μm dicke Kupferbändern als Targets und Lichtintensitäten von bis zu 10^{17} W/cm^2 verwendet wurden [75, 76]. Die charakteristische Cu- K_α -Strahlung hat eine Wellenlänge von 0.154 nm, was einer Photonenenergie von 8 keV entspricht. Die wichtigsten Eigenschaften der Quelle werden in Tabelle 2.1 mit aktuellen Quellen der anderen Methoden quantitativ verglichen.

2.2 Femtosekunden-Plasmaquelle

Zur Erzeugung der ultrakurzen optischen Impulse wurde ein Laserverstärkersystem verwendet. Die Laserimpulse werden in einem modengekoppelten Ti:Saphir-Laseroszillator erzeugt. Dieser wird durch einen frequenzverdoppelten Nd:YLF Dauerstrichlaser optisch gepumpt und besitzt zur Kompensation der Dispersion des Saphir-Kristalls gechirpte Spiegel. Die erzeugten Laserimpulse haben eine Impulsenergie von 5 nJ, eine Impulslänge von 30 fs und die Wiederholrate beträgt 75 MHz.

Die Impulse werden zeitlich auf eine Länge von etwa 200 ps gestreckt und in einem regenerativen Verstärker [88, 89] auf 3 mJ verstärkt. Ein zusätzlicher Verstärkerkristall wird verwendet, um mit zwei Durchgängen die Energie nochmals zu verdoppeln. Nach dem Passieren eines Gitter-Kompressors hat der Impuls wieder eine bandbreitenbegrenzte Länge, welche aufgrund der nichtlinearen Verstärkung etwas gestiegen ist. Das Lasersystem liefert eine Wellenlänge von 800 nm, eine Impulsenergie von 5 mJ, eine Impulslänge von 40 fs sowie eine Wiederholrate von 1 kHz.

In Abbildung 2.1 (links) ist eine Draufsicht auf die Femtosekundenröntgenquelle dargestellt, in der sich der Strahlengang gut verfolgen lässt. Der Laserstrahl trifft zuerst auf einen Strahlteiler, an dem 10 % für die optische Anregung transmittiert werden. Der Anregungsstrahl (blau) passiert einen Verzögerungsschlitten mit dem die Verzögerung zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls genauer als 50 fs eingestellt werden kann. Nach dem Passieren des Verzögerungsschlittens wird der Strahl mit einer Linse auf die Probe fokussiert.

Das vom Strahlteiler reflektierte Licht passiert ein Teleskop, welches den Strahl aufweitet, um diesen stärker fokussieren zu können. Danach lenken mehrere Umlenkspiegel den Strahl durch die Bleiabschirmung und auf einen 90° - Parabolspiegel. Der Spiegel lenkt den Strahl durch das Eintrittsfenster in die Vakuumkammer und fokussiert ihn mit einer Brennweite von 100 mm auf das 20 μm dicke Kupferband. Das Laserlicht ist bezüglich des Kupferbandes p-polarisiert, wodurch das elektrische Feld eine Komponente senkrecht zu diesem hat. Die Funktionsweise des Kupferbandes ist auf dem Foto in Abbildung 2.1 (rechts, rot markiert) zu sehen. Es wird von zwei Rollen und sechs Umlenkrollen kontinuierlich weitergespult, damit jeder Laserimpuls auf eine unbeschädigte

2 Femtosekunden-Röntgenbeugung

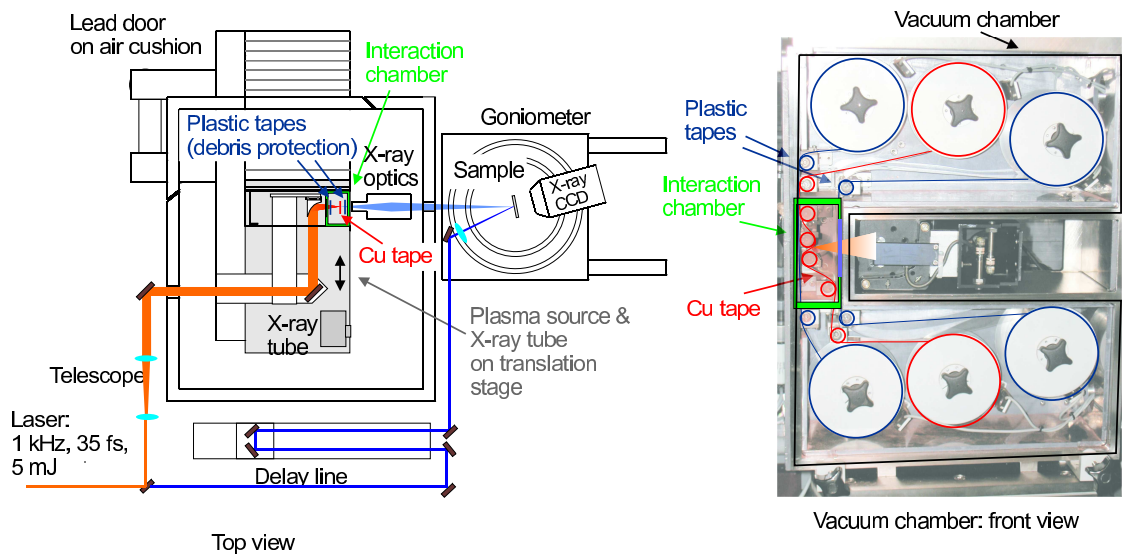


Abbildung 2.1: Aufbau zur Erzeugung von Femtosekunden-Röntgenimpulsen [76]. (links) Schematische Darstellung des Aufbaus inklusive des Strahlengangs und Komponenten des Anregung-Abfrage-Experiments. (rechts) Fotografie der Plasmaquelle bei geöffneter Vakuumkammer. Die farbigen Umrandungen markieren den Verlauf des Kupferbands und der Plastikbänder. Die Wechselwirkungskammer, in der der Laser auf das Kupferband trifft, ist grün markiert. Rechts neben der Wechselwirkungskammer befindet sich ein 90° Parabolspiegel, welcher den vorerst aus der Papierebene herauskommenden Laserstrahl in Richtung des Kupferbandes reflektiert sowie fokussiert.

2.3 Röntgenoptik – Abbildung der Quelle auf die Probe

Kupferfläche trifft². Ist das Ende einer Kupferrolle erreicht, dies wird durch kapazitive Sensoren registriert, wird der Laserstrahl blockiert und das Kupferband um eine Spur verschoben. Der Einfallswinkel des Laserstrahls wurde auf maximale Röntgenausbeute eingestellt und beträgt 20°. Die Fokusgröße auf dem Kupferband beträgt 3 µm (FWHM).

Neben dem Kupferband werden zwei Plastikbänder (siehe Abbildung 2.1 rechts, blaue Markierungen) in der Kammer umgespult. Das rechte Band (Polyethylen, klar, 50 µm) schützt das entspiegelte Quarzfenster vor Kupferablagerungen. Das Austrittsfenster ist eine dünne Polymidfolie, welche eine hohe Röntgentransmission garantiert. Dieses wird von dem linken Plastikband (Hostaphan RN 23 µm³) geschützt. Beide Bänder werden je nach Stärke der Kupferablagerungen regelmäßig gewechselt. Das rechte, nach 10-20 h Röntgenbetrieb, um eine hohe Lasertransmission zu gewährleisten und das linke Band, nach 20-30 h, um einer zu schnellen Verschmutzung des Polymidfilms vorzubeugen.

2.3 Röntgenoptik – Abbildung der Quelle auf die Probe

Die von der Plasmaquelle erzeugte Cu-K_α-Strahlung wird homogen über den vollen Raumwinkel emittiert. Durch eine Blende kann ein kleiner Winkelbereich der Quelle selektiert und direkt für ein Beugungsexperiment verwendet werden [54]. In den meisten Fällen ist es allerdings günstiger eine Optik zu verwenden, um die Quelle auf die Probe abzubilden. Bei geeigneter Wahl der Optik (Vergrößerung) kann die Strahlung der Quelle in einem großen Winkelbereich gesammelt werden und, auf Kosten der Bildgröße (Fokusgröße auf der Probenseite), mit kleinerer Divergenz auf der Probe abgebildet werden. Für die Experimente dieser Arbeit wurde eine Vergrößerung von 7 gewählt. Der Raumwinkel, der mit dieser Optik gesammelt werden kann, beträgt $8 \cdot 10^{-3}$ sr. Der eindimensionale Konvergenzwinkel auf der Probenseite ist gleich 0,7° und die Fleckgröße beträgt 200 µm.

Technologisch ist im Bereich der harten Röntgenstrahlung die optische Abbildungen nicht trivial. Es können keine konventionellen Linsen verwendet werden, da der Realteil des Brechungsindex für den Frequenzbereich der harten Röntgenstrahlung nur etwa um 10^{-5} von 1 abweicht [42]. Stattdessen wird bei einer Multilayer-Optik die Bragg-

²Ein Impuls brennt Löcher mit bis zu 20 µm Durchmesser in die Folie [55].

³Beide Folien wurden beim Lieferanten Jakob Benn und Söhne GmbH bestellt.

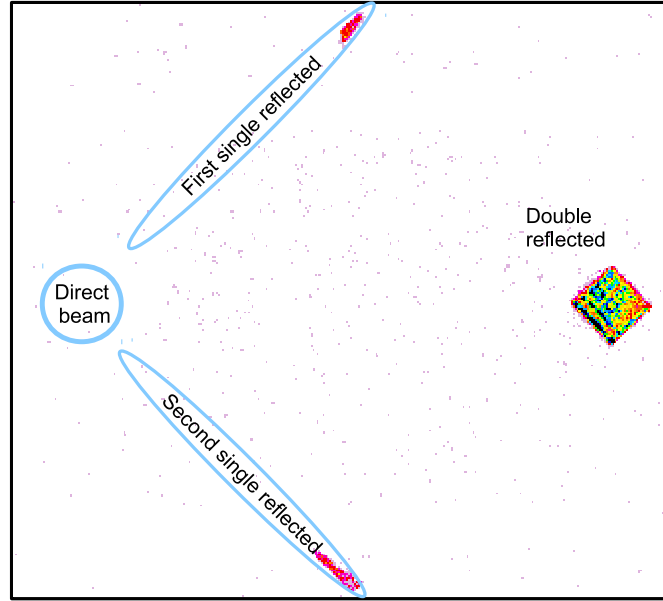


Abbildung 2.2: Fernfeld der durch die Montel-Optik erzeugten Verteilung der Röntgenstrahlen. Die blauen Umrandungen deuten die Positionen der beiden einzelfach reflektierten Strahlen und des direkten Strahls an, welche teilweise bzw. komplett durch Blenden blockiert wurden.

Reflektion an einer elliptisch gekrümmten Fläche genutzt. Die Bragg-Bedingung muss für alle Orte der Fläche erfüllt sein und, da der Einfallswinkel sich mit dem Abstand zur Quelle verändert, muss der Gitterebenenabstand (*d-spacing*) Ortsabhängig variiert werden [90]. Da die Fläche nur in einer Dimension gekrümmt ist, wird der Röntgenstrahl nur in einer Dimension fokussiert. Bei einer Montel-Optik [91, 92] werden zwei solcher Flächen senkrecht zueinander platziert. Die Strahlen die von beiden Flächen reflektiert werden (*double reflected*), werden in einen Punkt, also zweidimensional, fokussiert. Daneben kann auch Röntgenstrahlung nur von einer der beiden Flächen reflektiert werden (*single reflected*) oder die Optik komplett passieren (*direct beam*). Diese Strahlung kann durch geeignete Blenden unterdrückt werden. In Abbildung 2.2 ist eine Aufnahme der durch die Montel-Optik erzeugten Verteilung dargestellt. Man beachte, dass im Fokus ausschließlich die Cu-K α -Strahlung vorzufinden ist, da nur für deren Wellenlänge die Braggbedingung erfüllt ist.

Zusammenfassend sind in Tabelle 2.2 die wichtigsten Eigenschaften der hier verwendeten Quelle aufgelistet.

Tabelle 2.2: Parameter der Röntgenquelle [55, 76]

Parameter	Wert
Photonenfluss voller Raumwinkel	10^9 s^{-1}
Raumwinkel der Optik, Quellseite	$8 \cdot 10^{-3} \text{ sr}$
Eindimensionaler Konvergenzwinkel, Probenseite	$0,7^\circ$
Photonenfluss im Fokus	10^6 s^{-1}
Durchmesser Fokus	$200 \mu\text{m}$
Länge Röntgenimpulse	100 fs
Wiederholrate Röntgenimpulse	1 kHz

2.4 Detektoren

Eine Besonderheit beim Arbeiten mit Femtosekunden-Röntgenimpulsen einer Laserplasmaquelle ist, dass im Vergleich zu konventionellen Quellen der Röntgenfluss deutlich kleiner ist und dessen Schwankungen deutlich größer. Das heißt, man benötigt eine möglichst hohe Quantenausbeute bei der Detektion und eine gute Methode zur Normierung des gebeugten Röntgenflusses auf den einfallenden Röntgenfluss. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Detektion und in Abschnitt 2.6 wird auf die Normierung eingegangen.

Im Bereich um 10 keV Photonenenergie ist die inelastische Wechselwirkung zwischen Licht und Materie im Wesentlichen beschränkt auf den Photoeffekt. Bei höheren Photonenenergien spielen auch Paarbildung und die Compton-Streuung eine Rolle. Da in dieser Arbeit ausschließlich Energien von 8 keV verwendet wurden, werden diese Effekte hier nicht näher betrachtet.

Man unterscheidet bei der Detektion von Röntgenstrahlung durch den photoelektrischen Effekt zwischen indirekter und direkter Detektion.

Bei der indirekten Detektion befindet sich vor dem Lichtsensor eine Szintillatorschicht, um die hochenergetischen Röntgenphotonen in sichtbares Licht umzuwandeln. Dieses kann mit herkömmlichen Halbleiterdetektoren nachgewiesen werden. Werden ausreichend dicke Szintillationsschichten verwendet, dann können Quanteneffizienzen von annähernd 100% erreicht werden.

Bei der direkten Detektion wird in einem Halbleiter ein primäres Photoelektron durch ein Röntgenphoton in das Leitungsband angeregt. Die Energie des Photoelektrons ist

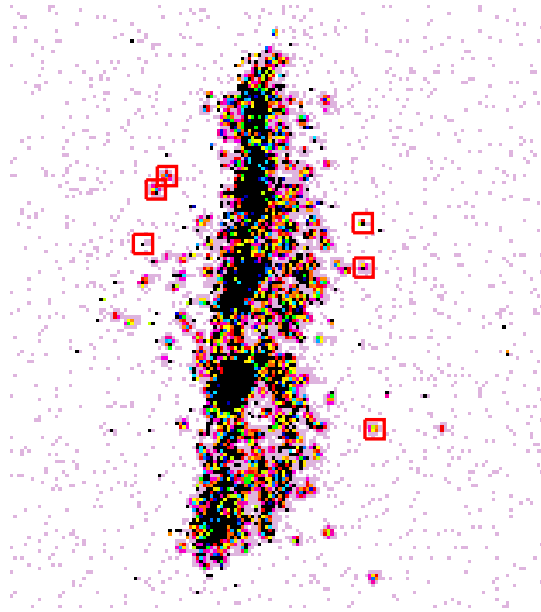


Abbildung 2.3: Röntgenreflex von monokristallinen Ammoniumsulfat aufgenommen mit der PI-LCX: 1300. Die Aufnahme demonstriert die Messbarkeit von Einphotonenereignissen, welche mit roten Boxen markiert wurden.

um ein Vielfaches höher als die Bandlücke des Halbleiters. Folglich kann das primäre Elektron durch Stoßanregungen viele weitere Elektronen in das Leitungsband anregen. Die sekundären Elektronen führen zu einem messbarem Photostrom. Damit ein Photon in einem direkt detektierenden Halbleiter-Chip nachgewiesen werden kann, muss es innerhalb der Verarmungszone⁴ absorbiert werden. Deswegen hängt die Quanteneffizienz eines solchen Detektors wesentlich von der Absorption dieser Zone ab. Abhängig von der Photonenenergie ist außerdem die Transmission des Detektor-Fensters entscheidend. Zum Beispiel beträgt für 200 μm dickes Beryllium bei 8 keV die Transmission 96 %.

Im Folgenden sind die Eigenschaften der verwendeten Detektoren beschrieben und in Tabelle 2.3 werden diese nochmals gegenübergestellt.

⁴Die Verarmungszone ist der Bereich eines p-n-Übergangs, welcher keine freien Ladungsträger aufweist. Durch Diffusionsströme treten die Elektronen des n-Halbleiter über in den p-Halbleiter und rekombinieren dort mit den Löchern [35].

2.4.1 PI-LCX: 1300

Dieser Detektor hat mit $26,8\text{ mm}^2 \times 26,0\text{ mm}^2$ eine mittelgroße Detektorfläche und mit 1340×1300 Pixeln eine hohe Auflösung. Es wird ein Silizium-CCD-Detektor mit $40\text{ }\mu\text{m}$ tiefer Verarmungszone verwendet, wodurch sich eine Quantenausbeute von 55 % ergibt [55, 93]. Durch die direkte Detektion der Röntgenphotonen ist der Detektor empfindlich auf einzelne Photonen. Dadurch eignet er sich sehr gut für kurze Belichtungen mit wenig Photonen. Die Einphotonenempfindlichkeit ist in Abbildung 2.3 deutlich zu erkennen, wo die Aufnahme eines Bragg-Reflexes zu sehen ist.

2.4.2 PI-SCX: 1300B

Die Dimensionen dieses Detektors entsprechen denen des PI-LCX 1300. Es wird ein $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ -Szintillator verwendet, wodurch eine Quantenausbeute von 95 % erreicht wird [55, 93]. Die Anzahl der pro Cu K_α Photonen erzeugten Elektroden ist deutlich kleiner als bei der direkten Detektion und liegt unterhalb des Ausleserausens, der Dunkelstrom pro Pixel beträgt $0,054\text{ e/s}$. Dadurch ist diese Kamera für größere Photonenflüsse beziehungsweise längere Belichtungszeiten geeignet.

2.4.3 Dectris Pilatus 1M

Dieser Flächendetektor ist aus einem Feld von 981×1043 pin-Photodioden aufgebaut, wobei jede direkt mit ihrem eigenen CMOS-Ausleseregister verbunden ist [94]. Jede Photodiode hat eine Größe von $172\text{ }\mu\text{m} \times 172\text{ }\mu\text{m}$ und eine $320\text{ }\mu\text{m}$ tiefe Verarmungszone. Die Quanteneffizienz beträgt bei 8 keV 97 % [95]. Eine Besonderheit bei diesem Detektor ist, dass er nicht den generierten Photostrom integriert, sondern die Anzahl der detektierten Röntgenphotonen zählt. Dazu werden die durch die Röntgenphotonen erzeugten Spannungsspitzen vom Verstärker des Ausleseregisters mit einem wählbaren Schwellwert verglichen und als ein Photon gezählt, wenn der Schwellwert erreicht wird [96]. Die Anzahl der Photonen kann mit Raten von bis zu 30 Hz ausgelesen werden, was deutlich höher ist als bei einem vergleichbaren CCD-Detektor. Der große Vorteil des Photonenzählens ist, dass das Ausleserausens und der Dunkelstrom vernachlässigt werden können. Der Nachteil bei Verwendung von ultrakurzen Röntgenimpulsen ist, dass pro Impuls und

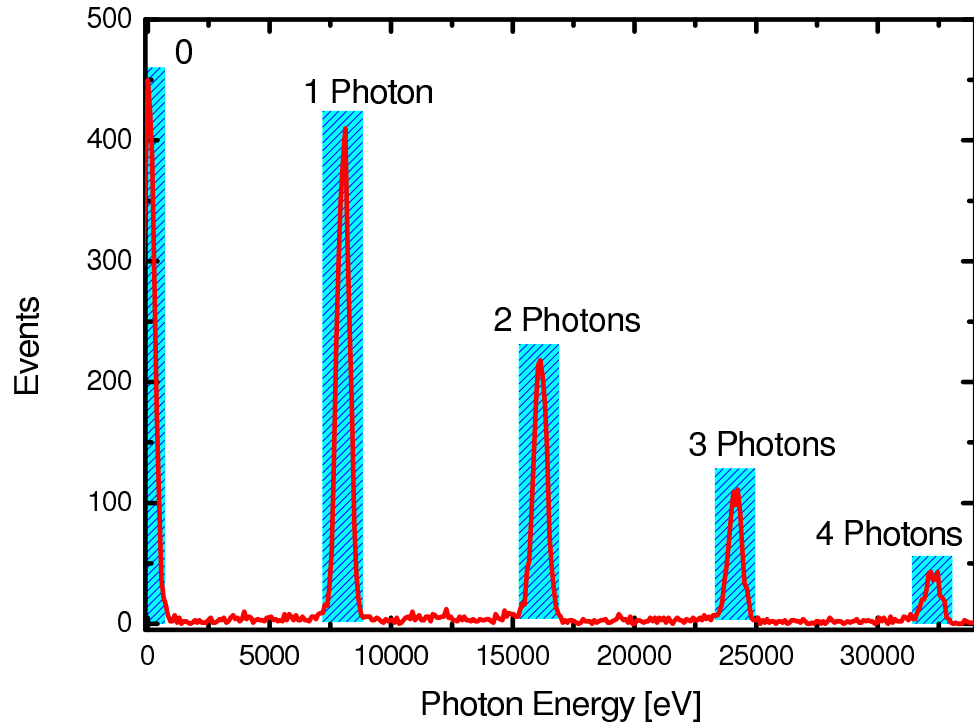


Abbildung 2.4: Histogramm der Photonenenergie eines Bragg-Reflexes aufgenommen mit dem AmpTek XR100CR Detektor

Bildpunkt nur ein Photon gezählt werden kann und die durchschnittliche Rate deutlich darunter liegen muss. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von Einkristallen problematisch, wo die gebeugten Photonen sehr gerichtet auf den Detektor auftreffen.

2.4.4 AmpTek XR100CR

Dies ist eine einzelne pin-Photodiode mit einer Fläche von 9 mm^2 . Die Verarmungszone ist $500\text{ }\mu\text{m}$ und das Berylliumfenster $25\text{ }\mu\text{m}$ dick. Es ergibt sich eine Quantenausbeute von 99 % und eine Einzel-Photonen-Empfindlichkeit. Die Energieauflösung beträgt 200 eV [97].

Die Photodiode kann mit 1 kHz synchronisiert zum Laser ausgelesen werden. In Abbildung 2.4 ist die Messung eines Bragg-Reflexes als ein Histogramm der Photonenenergie aufgetragen. Die Aufnahme wurde mit der Femtosekundenröntgenquelle durchgeführt und, wie in der Abbildung erkennbar ist, treten Mehrphotonenereignisse auf. Diese können jedoch anhand der Energieinformation identifiziert und entsprechend gewichtet wer-

Tabelle 2.3: Vergleich der Röntgendetektoren

	PI-LCX 1300	PI-SCX 1300B	Dectris	AmpTek XR100CR
Technologie	CCD direkt	CCD indi- rekt	CMOS	Si-PIN
Pixel	1340×1300	1340×1300	981×1043	1
Pixelgröße/ μm^2	20×20	20×20	172×172	3000×3000
Quanteneffizienz	55 %	95 %	99 %	99 %
Einz.-Phot.- Empfindlich	ja	nein	ja	ja
Energieauflös., qual. Vergleich	gut	schlecht	keine, untere Schwelle	sehr gut

den.

2.5 Experiment

Die Pulverdiffraktometrie (Debye-Scherrer-Verfahren [37, 98]) ist eine häufig benutzte Methode zur Strukturbestimmung von polikristallinen Materialien. Da in einem Pulver mit hinreichend vielen regellos orientierten Kristalliten jede mögliche Orientierung vorkommt, wird die einfallende monochromatische Röntgenstrahlung in Kegeln, mit einem halben Öffnungswinkel von $2\theta = 2 \arcsin \lambda / 2d_{hkl}$, gebeugt. Anhand der Intensitäten und Beugungswinkel der Kegel kann die Struktur der untersuchten Probe bestimmt werden.

Auch im Fall der Pulverdiffraktometrie ist eine Kombination mit der Anrege-Abfrage-Technik möglich, um transiente Strukturen nach einer Photoanregung zu untersuchen [27, 76]. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, werden ultrakurze Röntgenimpulse erzeugt, indem ein intensiver Laserstrahl auf ein $20 \mu\text{m}$ dickes Kupferband fokussiert wird. Die so entstehenden Röntgenstrahlen werden mit einer Montel-Röntgenoptik gesammelt und auf die Probe fokussiert. Es wird eine Fokusgröße von $200 \mu\text{m}$ und ein Divergenzwinkel von $0,7^\circ$ erreicht (siehe Abschnitt 2.3). Die Pulverprobe wird je nach Röntgeneindringtiefe etwa $100 \mu\text{m}$ dick präpariert und zwischen zwei jeweils $20 \mu\text{m}$ dicken polykristallinen Diamantfenstern gehalten.

Ein kleiner Teil (5-10 %) des Laserlichtes wird verwendet, um das optische Anregungs-

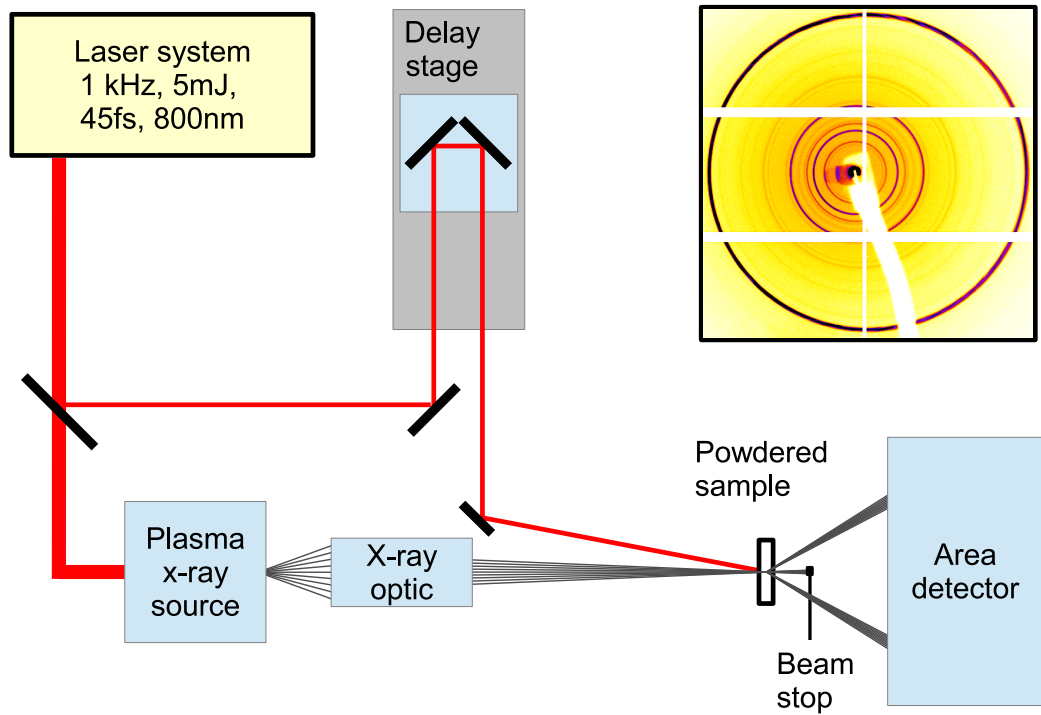


Abbildung 2.5: Aufbau für die Femtosekunden-Pulverdiffraktoometrie. Rechts oben ist ein Beugungsbild von polykristallinen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ gezeigt, welches mit der direkt detektierenden Dectris-Kamera aufgenommen wurde.

licht zu erzeugen. Abhängig von der Probe und den Prozessen die untersucht werden, wird die Anregungswellenlänge und Intensität beziehungsweise die Fluenz gewählt. In Abbildung 2.5 ist die Verwendung der fundamentalen Welle (800 nm) gezeigt, die Proben können aber auch mit der zweiten (400 nm) oder dritten (266 nm) harmonischen Welle oder mit Licht eines OPA (optisch parametrischer Verstärker, 1.2-2.2 μm) optisch angeregt werden.

Nachdem die Probe angeregt wurde, werden nach einer festen Verzögerungszeit die ultrakurzen Röntgenimpulse an ihr gebeugt. Die Röntgenstrahlung wird auf einem Flächendetektor integriert. Da bei jedem Impuls die Verzögerung identisch ist, kann die Detektion über mehrere Impulse gemittelt werden. Dabei hängt die Wahl der Integrationszeit von der Auslesezeit und dem Ausleserauschen des Detektors ab (siehe Abschnitt 2.4). Die über die Kegel verteilten Röntgenstrahlen ergeben nach der zweidimensionalen Projektion auf den Detektor ringförmige Maxima, sofern der Detektor annähernd senkrecht zur Einfallrichtung platziert wurde. Exemplarisch ist eine Aufnahme von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ in Abbildung 2.5 dargestellt. Diese wird für verschiedene Zeitverzögerungen, welche durch Verschiebung des Verzögerungsschlitten (Abbildung 2.5) eingestellt werden, wiederholt und aus der Gesamtheit aller Aufnahmen lässt sich die Strukturänderung rekonstruieren. Dazu können sowohl die Intensitäten als auch die Beugungswinkel der Bragg-Reflexe ausgewertet werden. Wie in Abschnitt 1.3 beschrieben, sind die Intensitäten mit der mittleren elektronischen Ladungsverteilung innerhalb der Einheitszellen verknüpft und die Beugungswinkel mit den Gitterparametern.

Die räumliche Auflösung des Röntgenbeugungsexperiments hängt von der Röntgenwellenlänge λ und dem maximal gemessenen Beugungswinkel $2\theta_{\text{max}}$ ab:

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi \sin \theta_{\text{max}}}. \quad (2.1)$$

Die zeitliche Auflösung ergibt sich aus der Faltung des Anregungs- und Abfrageimpulses sowie deren Synchronisierungsgenauigkeit. Außerdem muss die Gruppengeschwindigkeitsdispersion beachtet werden. Beispielsweise ergibt sich bei einer Tiefe des angeregten Volumens von 50 μm und einem Brechungsindex von 1,5 ein zeitliches Auseinanderlaufen von Anregungs- und Abfrageimpuls von $0,5 \cdot 50 \cdot 10^{-6} \text{ m} / 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} = 80 \text{ fs}$.

In mehreren Pulverbeugungsexperimenten konnte eine zeitliche Auflösung von 100 fs

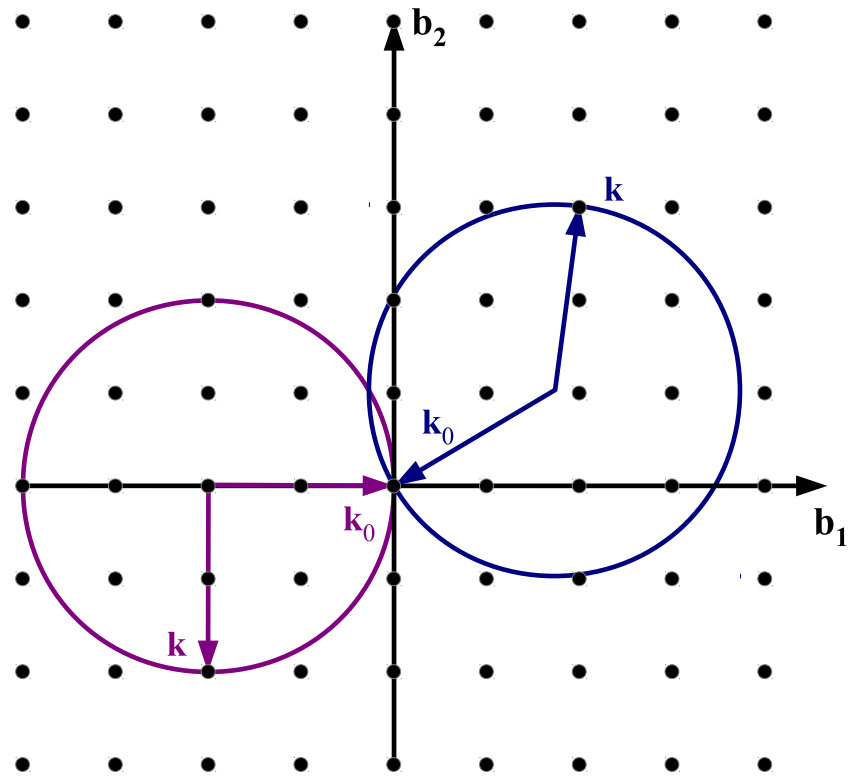


Abbildung 2.6: Zweidimensionale Ewald-Konstruktion der Drehkristallmethode für zwei verschiedene Kristallorientierungen. Zur Veranschaulichung wird statt dem reziproken Gitter der einfallende Strahl, das heißt die Ewald-Kugel, um den Kristall gedreht.

und eine räumliche Auflösung besser als 1 Å nachgewiesen werden [27–29].

Neben dem Pulververfahren kann die Drehkristallmethode verwendet werden, indem im in Abbildung 2.5 dargestellten Aufbau das Pulver durch einen drehbaren Einkristall ersetzt wird. Es kommt immer dann zu einem Bragg-Reflex, wenn bei der Drehung eine Ebenenschar die Laue-Bedingung erfüllt. Die Laue-Bedingung lässt sich schreiben als

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{H}_{hkl}(\hat{\mathbf{r}}, \phi). \quad (2.2)$$

Hier sind \mathbf{k}_0 und \mathbf{k} die Wellenvektoren des einfallenden und des gebeugten Strahls. $\mathbf{H}_{hkl}(\hat{\mathbf{r}}, \phi)$ ist der reziproke Gittervektor, welcher durch die Kristallrotation vom Einheitsvektor $\hat{\mathbf{r}}$ parallel zur Rotationsachse und vom Drehwinkel ϕ abhängt. Gleichung 2.2 lässt sich sehr gut mit der Ewald-Konstruktion veranschaulichen. In Abbildung 2.6 sind zwei Konstruktionen für verschiedene Drehwinkel dargestellt (blau/violett), statt dem Kristall (bzw. dem reziproken Gitter) wird zur Darstellung der einfallende Strahl um den Kristall gedreht. In Kapitel 3.3 wird die Femtosekunden-Rotationsmethode und ein Demonstrationsexperiment an Bismut detailliert beschrieben. Neben der Pulver- und der Rotationsmethode ist die sequentielle Messung von Bragg-Reflexen mit dem Aufbau der Drehkristallmethode möglich, indem der Kristall während der Messung nicht gedreht wird. Auf diese Methode wird ebenfalls in Kapitel 3.3 näher eingegangen.

2.6 Rauschquellen und Normierung der Beugungsintensität

Obwohl bei der Femtosekunden-Röntgenbeugung relative Reflektivitätsänderungen der Bragg-Reflexe gemessen werden, ist es aufgrund der Schwankungen der Röntgenquelle nötig die einfallende Leistung zu messen, um die gebeugte Intensität auf diese zu normieren. In diesem Abschnitt werden die Ursachen der Quellschwankungen erläutert, verschiedene Verfahren für die Normierung vorgestellt und das auch nach der Normierung verbleibende unüberwindbare Photonenrauschen diskutiert.

2.6.1 Quellschwankungen

Eine Ursache für Quellschwankungen sind die Schwankungen des Lasersystems, welches die Quelle anregt. Dabei sind Schwankungen der Laserleistung ($\sim 1\%$) und der Strahl-

2 Femtosekunden-Röntgenbeugung

richtung entscheidend. Letztere wirkt sich besonders stark auf die Röntgenleistung im probenseitigen Fokus aus, wenn der Laserfokus aus dem abbildbaren Bereich der Röntgenoptik läuft. Neben dem Lasersystem kann das Kupferband zu Schwankungen der Röntgenquelle führen. Einerseits kann der Laser auf eine unreine Stelle des Kupferbandes treffen, wodurch die Röntgenerzeugung gestört wird. Andererseits ist eine, bezüglich des Laserstrahls, longitudinale Verschiebung des Kupferbandes möglich, wodurch die Kupferoberfläche aus dem Laserfokus herausläuft. Solche Unregelmäßigkeiten treten insbesondere nach langer Verwendung einer Kupferrolle auf. Dann entstehen viele Kupferablagerungen auf den Umlenkrollen, das Kupferband wird beim Umspulen häufig gebogen und ist dadurch unebener und die Kupferablagerungen können das Kupferband beschädigen.

2.6.2 Normierung

In optischen Messungen wird oft ein teilweise durchlässiger Spiegel, auch Strahlteiler genannt, verwendet, um einen festen Bruchteil des einfallenden Lichts messen zu können. Auch in der Femtosekunden-Röntgenbeugung kann diese Methode verwendet werden. Als Strahlteiler eignet sich zum Beispiel ein dünnes Diamantplättchen, welches zu einer teilweisen Bragg-Reflexion der einfallenden Röntgenstrahlung führt. Jedoch muss beachtet werden, dass das Rauschen von unterschiedlichen Orten beziehungsweise Richtungen der Quelle nur teilweise korreliert ist⁵. Dies ist insbesondere dann zu beachten, wenn die Mosaizität der Probe oder des Strahlteilers kleiner ist als der Konvergenzwinkel der Röntgenoptik.

Eine andere Normierungsmethode verwendet den Teil des einfallenden Strahls, welcher von der Probe transmittiert wird. Diese Methode setzt voraus, dass die Transmission der Probe, je nach angestrebter Messdauer und Signal-Rausch-Verhältnis, nicht zu klein ist. Außerdem muss der transmittierte Strahl vom Anregungslicht unabhängig sein. Diese Voraussetzung ist auch im kinematischen Limit nicht immer erfüllt [99].

Bei der Pulvermethode kann man zur Normierung wie folgt vorgehen. Das gemessene Signal des j -ten Bragg-Reflexes ist ein Produkt aus deren Reflektivität R_j und der

⁵Wenn sich die Strahlrichtung des Lasers ändert, dann verschiebt sich die Position des Laserfokus. Dadurch verändert sich die Abbildung durch die Röntgenoptik, was eine drastische Umordnung der Winkelverteilung der Röntgenstrahlung zur Folge haben kann.

2.6 Rauschquellen und Normierung der Beugungsintensität

Eingangintensität I , also $M_j = I \cdot R_j$. Um unabhängig von der unbekannten Eingangintensität zu sein, kann man

$$\frac{M_j}{\sum_i M_i} = \frac{I \cdot R_j}{\sum_i I \cdot R_i} \quad (2.3)$$

bilden. Für transiente Reflektivitäten $R_j(t) := R_j + \epsilon(t)$ ergibt sich

$$\frac{R_j(t)}{\sum_i R_j(t)} = \frac{R_j + \epsilon_j(t)}{A + E(t)}. \quad (2.4)$$

Hierbei wurden $A = \sum_i R_j$ und $E(t) = \sum_i \epsilon_j(t)$ definiert. Bisher wurden bei der Femtosekunden-Röntgenbeugung ausschließlich Experimente mit $E(t) \ll A$. Für diese Fälle ergibt sich zusammen aus Gleichung 2.3 und Gleichung 2.4

$$\frac{M_j(t)}{\sum_i M_i(t)} \simeq \frac{R_j(t)}{A} \quad (2.5)$$

Für hinreichend kleine Änderung der Reflektivitäten kann also Gleichung 2.5 verwendet werden, um die Reflektivitätsänderung unabhängig von der einfallenden Intensität zu bestimmen.

2.6.3 Photonenstatistik

Bei der Femtosekunden-Röntgenbeugung sind die detektierten Photonenflüsse meistens sehr gering, dadurch spielt hier der *Schroteffekt* eine wichtige Rolle. Misst man ein mittleres Signal von N Photonen, dann beträgt die Schwankung \sqrt{N} . Daraus ergibt sich ein Signal-Rausch-Verhältnis von

$$\text{SNR} = \frac{N}{\sqrt{N}} = \sqrt{N}. \quad (2.6)$$

Dieses Rauschen ist fest mit der Detektion von Elementarereignissen verbunden [100] und kann durch keine Normierung unterdrückt werden.

Möchte man beispielsweise eine Änderung von 0,5 % der Gesamtintensität mit einem $\text{SNR} = 10$ bestimmen, so ergibt sich mit Gleichung 2.6 eine benötigte Photonenzahl von

2 Femtosekunden-Röntgenbeugung

$N=4 \times 10^6$:

$$10 = \frac{0.005 \cdot N}{\sqrt{N}}$$

$$N = 4 \times 10^6.$$

3 Die Drehkristallmethode in der Femtosekunden-Röntgenbeugung

Im letzten Kapitel wurde beschrieben wie die Intensitäten von Bragg-Reflexen verwendet werden, um die Ladungsträgerdichte einer Struktur zu bestimmen. Es wird eine möglichst hohe Zahl von Bragg-Reflexen benötigt, wobei eine Möglichkeit diese zu messen mit der Pulvermethode vorgestellt wurde. Ein Problem bei der Verwendung der Pulvermethode ist, dass nicht äquivalente Reflexe überlappen können. Die Bragg-Winkel können zufallsbedingt oder aus Symmetriegründen übereinander liegen. Selbst wenn keine nicht-äquivalenten Reflexe überlappen, kann es nötig sein zwei äquivalente Reflexe getrennt zu messen. Zum Beispiel können die Partner der sogenannten Friedel-Paare, F_{hkl} und $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, ungleich sein, wenn die verwendete Röntgenwellenlänge in der Nähe der Absorptionskanten der Atome liegt [101]. Diese Ungleichheit kann genutzt werden, um die Phase von Strukturfaktoren zu bestimmen. Bei zeitaufgelösten Messungen kann die Photoanregung dazu führen, dass zwei ursprünglich äquivalente Reflexe sich unterschiedlich entwickeln. Um die komplette verfügbare Information messen zu können, kann die Rotationsmethode verwendet werden. Mit ihr können alle Reflexe einzeln gemessen werden. Selbst bei sehr komplexen Proteinkristallen mit mehr als 10^5 Reflexen können Überlappungen verhindert werden, indem man Rotationsintervalle verwendet [16].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Demonstrationsexperiment mit der Rotationsmethode durchgeführt, um ihr den Weg in die Femtosekunden-Röntgenbeugung zu ebnen. Für dieses Experiment wurde Bismut als Prototyp-Material verwendet, da in der Vergangenheit bereits häufiger Bragg-Reflexe dieses Materials mit Femtosekunden-Zeitauflösung gemessen wurden [51, 102, 103] und damit die Ergebnisse gut überprüfbar sind.

Im nächsten Abschnitt werden die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Pulverme-

thode und der Rotationsmethode erläutert. Im darauffolgenden Abschnitt wird näher auf die Eigenschaften von Bismut eingegangen. Der Aufbau und die Ergebnisse des Demonstrationsexperiments [104] werden in den letzten beiden Abschnitten dieses Kapitels vorgestellt.

3.1 Rotations- und Pulverbeugungsmethode im Vergleich

3.1.1 Überlapp

Die beiden Methoden lassen sich am besten durch Betrachten der Beugungsbilder vergleichen. In Abbildung 3.1 sind zwei Beugungsbilder von Ammoniumsulfat $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ gezeigt, eines wurde mit der Pulvermethode aufgenommen (oben) und das andere mit der Rotationsmethode (unten). Beide wurden mit der Femtosekunden-Röntgenquelle aufgenommen und über 7 min integriert. Bei einem zweidimensionalen Pulverbeugungsbild, Abbildung 3.1 oben, ist die Intensität entlang eines Rings¹, das heißt bei gleichen Beugungswinkel 2θ , konstant, sofern im Pulver alle Orientierungen gleich häufig vorkommen und die Kristallite gleich groß sind. Folglich kann die Beugungsintensität über alle Punkte mit gleichen Beugungswinkel aufintegriert werden. Dadurch erhält man die Intensität über dem Beugungswinkel, dies ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Diese Darstellung verdeutlicht die Tatsache, dass bei der Pulverdiffraktometrie die Röntgenintensitäten der einzelnen Reflexe nur eindimensional getrennt sind. Dies führt dazu, dass, abhängig von Winkelauflösung und Komplexität der Struktur, die Beugungsmaxima von zwei nichtäquivalenten Gitterebenen überlappen können. Fast 20 unterscheidbare Ringe konnten bei der Aufnahme in Abbildung 3.2 gemessen werden. Die Indizes, welche mit einem Stern markiert sind, kennzeichnen Reflexe, deren Ursprung zwei nicht äquivalente Gitterebenen (verschiedene Strukturfaktoren) sind. Die Strukturfaktoren solcher Gitterebenen können mit der Pulvermethode nicht einzeln bestimmt werden, auch nicht, wenn die Winkelauflösung beliebig erhöht wird.

Bei der Drehkristallmethode tritt nach einer 180° -Drehung die Reflexion an einer Gitterebenschar maximal zweimal (an Vorder-/Rückseite) auf. Demnach sind die Beugungsintensitäten verschiedener Gitterebenen bei der Drehkristallmethode in zwei Di-

¹Im Allgemeinen ein Kegelschnitt.

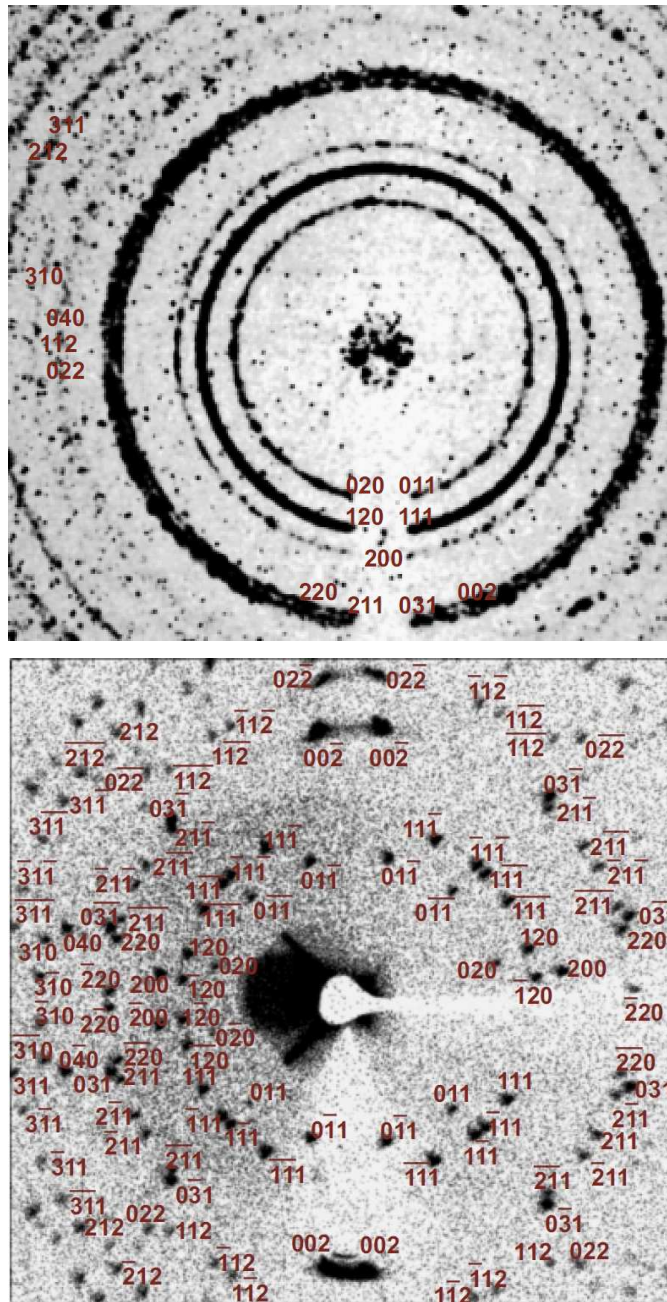


Abbildung 3.1: Beugungsbild von Ammoniumsulfat, aufgenommen in Transmissionsgeometrie mit der Pulver- (oben) und der Drehkristallmethode (unten) im Femtosekunden-Röntgenbeugungs-Experiment. Zu jedem Reflex sind die entsprechenden Millerschen Indizes angegeben. Beide Bilder wurden mit einer Integrationszeit von 7 min aufgenommen.

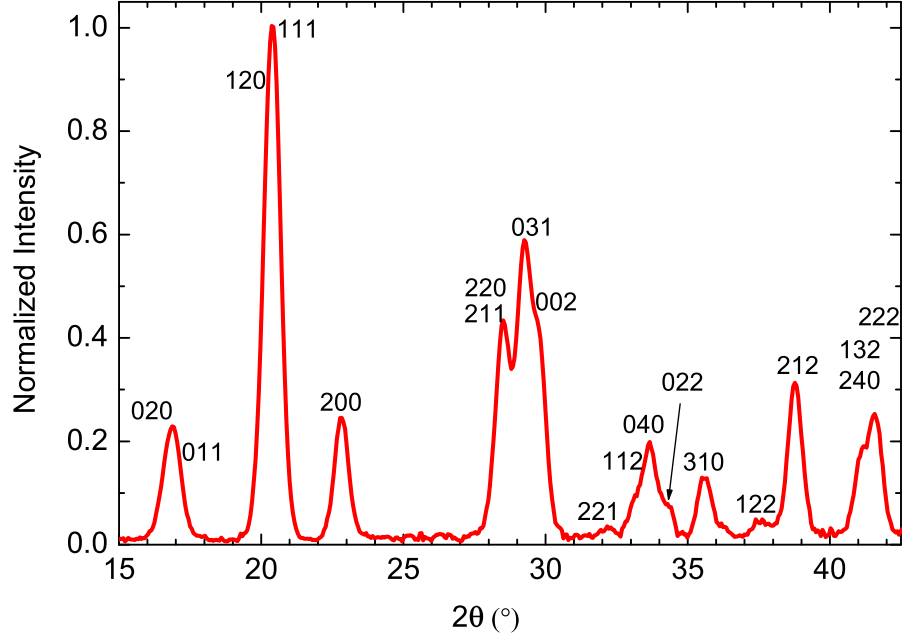


Abbildung 3.2: Beugungsintensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ , gemessen mit dem Femtosekunden-Röntgenbeugungs-Experiment an polykristallinen Ammoniumsulfat.

mensionen getrennt. Sogar Reflexe von Gitterebenen mit identischen Beugungswinkel können einzeln aufgelöst werden, wie in Abbildung 3.1 unten sehr gut zu erkennen ist. Zusätzlich ist die Bestimmung des Hintergrunds (Hintergrundstrahlung, Streulicht u. s. w.) besser möglich, da die Umgebung eines Reflexes in zwei Dimensionen abgetastet werden kann.

3.1.2 Integrierte Intensität

Die Leistung, die von einem rotierenden Einkristall gebeugt wird, welcher klein gegen die Ausdehnung des einfallenden Strahls ist, ist gegeben durch [47]

$$P_r = \frac{I_0}{\Delta\phi} \frac{r_e^2 \lambda^3 V F_{hkl}^2}{4v^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta \mathbf{H}_{hkl} (\hat{\mathbf{u}} \times \hat{\mathbf{k}})} \quad (3.1)$$

Hier ist I_0 die einfallende Röntgenintensität, $\Delta\phi$ das Rotationsintervall, r_e der klassische Elektronenradius, λ die Röntgenwellenlänge, V das Kristallvolumen, v das Volumen der Einheitszelle, \mathbf{H}^{hkl} der reziproke Gittervektor, $\hat{\mathbf{u}}$ ein Einheitsvektor in Richtung

3.1 Rotations- und Pulverbeugungsmethode im Vergleich

der Rotationsachse und $\hat{\mathbf{k}}$ ein Einheitsvektor in Richtung des Wellenvektors der einfallenden Welle. Für den Spezialfall, dass die Rotationsachse senkrecht zum einfallenden Strahl orientiert ist, reduziert sich das Spatprodukt im Nenner von Gleichung 3.1, $\hat{\mathbf{H}}^{hkl}(\hat{\mathbf{u}} \times \hat{\mathbf{k}}) = \cos \theta$.

Die Beugungsleistung verschiedener Methoden lassen sich vergleichen. Für den ruhenden Kristall wird das Rotationsintervall durch die Strahldivergenz $\Delta\alpha$ ersetzt. Das heißt, bei der Rotation ist die integrierte Intensität um den Faktor $\Delta\alpha/\Delta\phi$ vermindert. Zum Vergleich mit der Pulvermethode wird eine kontinuierliche Rotation angenommen, $\Delta\phi = 2\pi$. Die integrierte Intensität einer Pulverprobe ist gegeben durch [37]

$$P_u = I_0 \frac{r_e^2 \lambda^3 V F_{hkl}^2}{4v^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin \theta}. \quad (3.2)$$

Damit ergibt sich für das Verhältnis der beiden Beugungsleistungen,

$$\frac{P_r}{P_u} = \frac{1}{\pi \cos \theta} \approx \frac{1}{3}. \quad (3.3)$$

Die Bismut-Proben, die für das Rotationsexperiment verwendet werden, haben eine ausgedehnte Fläche, welche größer ist als der einfallende Röntgenstrahl, und die Proben sind deutlich dicker als die Absorptionstiefe. Für diese Geometrie gilt ebenfalls Gleichung 3.1, wenn das Probenvolumen V durch $2/\mu$ ersetzt wird [37], wobei μ die Absorptionslänge ist.

3.1.3 Die Proben

Da der Strahldurchmesser unserer Röntgenquelle im Röntgenfokus circa 200 μm beträgt², müssen relativ große Einkristalle verwendet werden, um möglichst viele Röntgenphotonen beugen zu können. Außerdem sollte die Probe und die Anregungsbedingungen so gewählt werden, dass sich während der Rotation die Einkopplung des Anregungslichtes in die Probe nicht ändert.

Die einzelnen Kristallite eines Pulvers müssen nicht größer als 100 nm sein. Die Ausrichtung der Kristallite muss möglichst gleich verteilt sein und die Einkopplung des

²Es können andere Röntgenoptiken verwendet werden, um auf Kosten der Strahldivergenz einen kleineren Röntgenfokus zu erreichen.

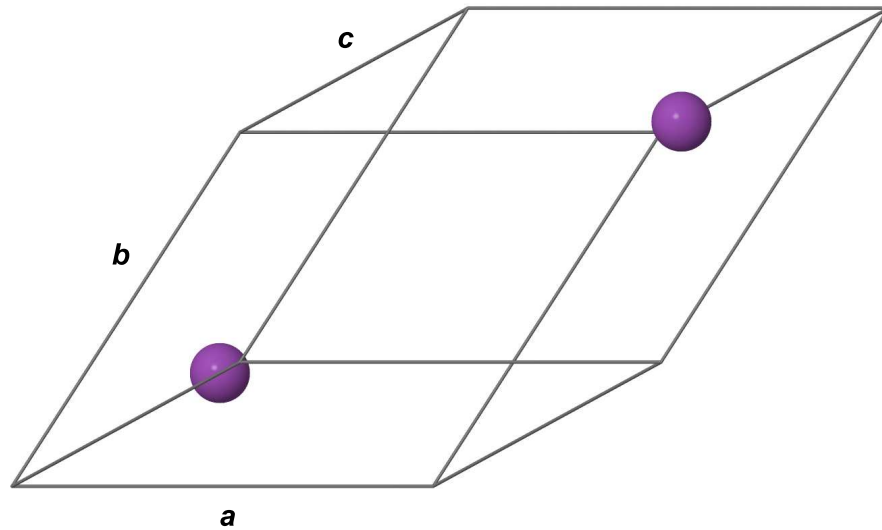


Abbildung 3.3: Darstellung der rhomboedrischen Einheitszelle von Bismut.

Anregungslichts muss zumindest statistisch für alle Orientierung gleich sein. Hat man ein geeignetes Pulver zur Verfügung, kann dieses zwischen zwei Diamantfenstern gehalten werden. Diese sind jeweils $20\text{ }\mu\text{m}$ dick und transparent für das Anregungslicht, oberhalb einer Wellenlänge von 300 nm , und für das Abfragelicht mit einer Wellenlänge von $0,154\text{ nm}$.

3.2 Bismut

Bismut ist ein Halbmetall, das in seiner äußeren Erscheinung dem Blei ähnelt. Die Kristallstruktur gehört zur Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nummer 166 [39]). Die rhomboedrische Einheitszelle, welche zwei Bismutatome an den Positionen $0,237$ und $0,763$ beinhaltet, ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Parameter sind $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c} = 0,4746\text{ nm}$ und $\alpha = \beta = \gamma = 57,237^\circ$. Zur Veranschaulichung kann man sich eine leicht verzerrte kubische Einheitszelle³ vorstellen, in der die beiden Bismutatome von ihrer symmetrischen Position $(0,25\ 0,25\ 0,25)$ und $(0,75\ 0,75\ 0,75)$ verschoben sind. Die Erniedrigung der Symmetrie führt zur Aufspaltung entarteter elektronischer Zustände und damit zur Erniedrigung der Gesamtenergie. Man bezeichnet dieses Phänomen als Jahn-Teller-Effekt.

³Man beachte, dass jedoch, selbst bei der unverzerrte Struktur, keine kubische Symmetrie vorläge.

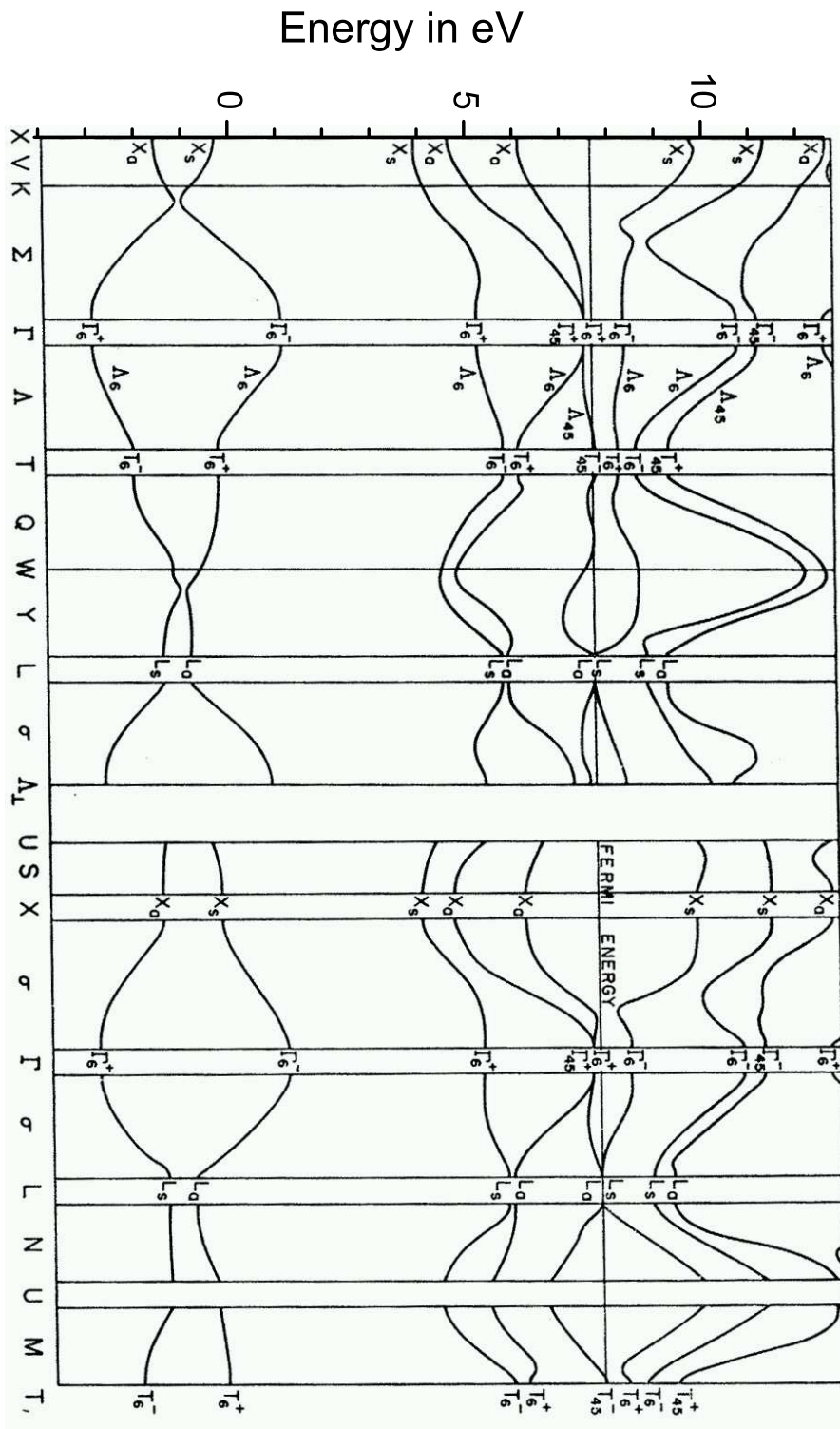


Abbildung 3.4: Bandstruktur von Bismut [105]

3 Die Drehkristallmethode in der Femtosekunden-Röntgenbeugung

Die elektronische Bandstruktur von Bismut, siehe Abbildung 3.4, ist eng verknüpft mit der Verzerrung des Gitters [103]. Bei einer unverzerrten Struktur des Gitters wäre das Leitungsband zur Hälfte gefüllt und demnach läge ein Metall vor. Umgekehrt beeinflusst die Dichte der Elektronen im Leitungsband die Struktur (Verzerrung). Durch einen ultrakurzen Laserimpuls, circa 100 fs Impulslänge und 1 mJ cm^{-2} Spitzenenergiedichte, wird ein Teil der Valenzbandelektronen ins Leitungsband angeregt. Dadurch entsteht ein neuer (der symmetrischen Struktur ähnlicherer) Gleichgewichtsabstand der beiden Bismutatome. Diese plötzliche Verschiebung des Gleichgewichtszustands führt zur Anregung (*displacive excitation*) eines optischen Phonons [106] mit A_{1g} Symmetrie. Mehrere Anregung-Abfrage-Experimente wurden in den letzten zwanzig Jahren durchgeführt, um die Eigenschaften dieser Anregung zu untersuchen. Dabei wurden sowohl optische Reflektivitäten [107] als auch Intensitäten von Röntgen-Bragg-Reflexen [51, 72, 102] gemessen. In dieser Arbeit wurde Bismut als sehr gut untersuchtes Prototyp-Material zur Demonstration der Rotationsmethode verwendet.

Die Eindringtiefe von Röntgenstrahlung einer Photonenenergie von 8 keV in Bismut beträgt $4,2 \mu\text{m}$ [40]. Die Eindringtiefe von Licht mit der Wellenlänge 800 nm, welches zur optischen Anregung der Bismut-Proben verwendet wird, beträgt lediglich 20 nm. Es ist also eine Anpassung der Eindringtiefen von Anregungs- und Abfragelicht notwendig. Sokolowski-Tinten et al. [51] erreichten dies, indem sie Bismut-Filme von 50 nm Dicke verwendeten. Bei den Experimenten von Johnson et al. wurden zur Anpassung des Anregungs- und Abfrage-Volumen sehr flache Einfallswinkel für den Abfragestrahl gewählt [102], wodurch die Eindringtiefe des Röntgenlichts ab- und die ausgeleuchtete Fläche zunimmt. In Abbildung 3.5 ist die Extinktionslänge für den (111)-Reflex von Bismut über den Einfallswinkel aufgetragen. Wie man sieht, nimmt insbesondere unterhalb von 1° die Extinktionslänge deutlich ab. In der Arbeit von Johnson et al. [102] ist in diesem Bereich auch ein deutlicher Anstieg des Anrege-Abfrage-Signals festzustellen. Bei der Messung unter streifenden Einfall werden deutlich höhere Beugungseffizienzen als bei der Verwendung von dünnen Filmen erreicht, daher wurde diese Methode in unseren Experimenten verwendet.

Im Abschnitt 3.4 werden die Ergebnisse der Experimente mit der Femtosekunden-Drehkristallmethode vorgestellt. Da die Bismut-Proben nur zur Überprüfung der Leis-

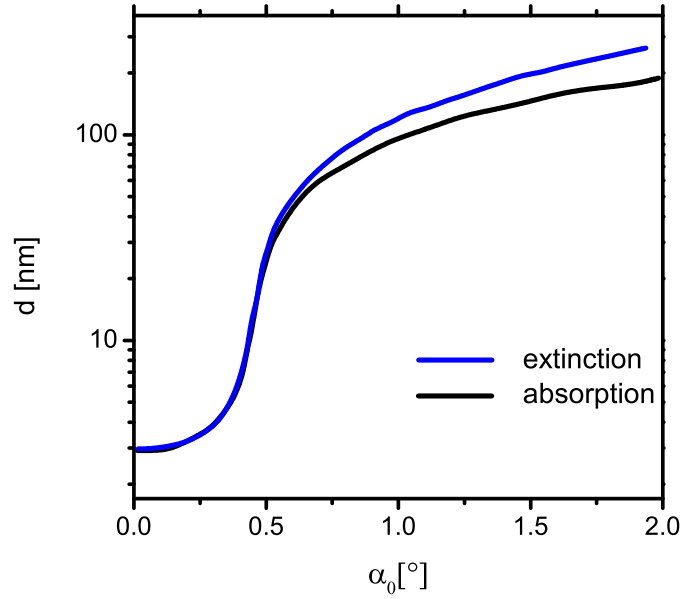


Abbildung 3.5: Theoretische Werte der Extinktions- und Absorptionslänge vom (111)-Reflex von Bismut für verschiedene Einfallswinkel [103]

tungsfähigkeit unserer Methode verwendet wurden, wird im Folgenden nicht weiter auf die Physik der Photo-Anregung eingegangen.

3.3 Rotation

In Abbildung 3.6 ist die Mechanik zur Justage und Rotation der Probe schematisch dargestellt. Die Funktionen der Komponenten werden der Reihe nach von oben nach unten erklärt. Die Bismut-Probe wird unter streifenden Einfall (siehe Abschnitt 3.2) im Röntgenfokus platziert. Sie kann bezüglich des Goniometers gedreht werden, um mit diesem die Flächennormale der Probe parallel zur Rotationsachse des Drehtisches auszurichten. Dadurch wird gewährleistet, dass durch die Drehung des Rotationstisches der Einfallswinkel des Röntgenstrahls sich nicht verändert. Unter dem Goniometer befinden sich zwei Verschiebetische, mit denen die Probenmitte in die Rotationsachse geschoben wird. Als Rotationstisch wurde der M-660.55 von der Firma Physik-Instrumente gewählt, da dieser eine hohe Rotationsgeschwindigkeit (720°s^{-1}) und bidirektionale Wiederholbarkeit ($68 \mu\text{rad}$) besitzt [108], außerdem ist die flache Bauweise sehr vorteilhaft. Der Rotationstisch ist auf einem Hexapod montiert, mit dem die Probe in den Röntgenstrahl

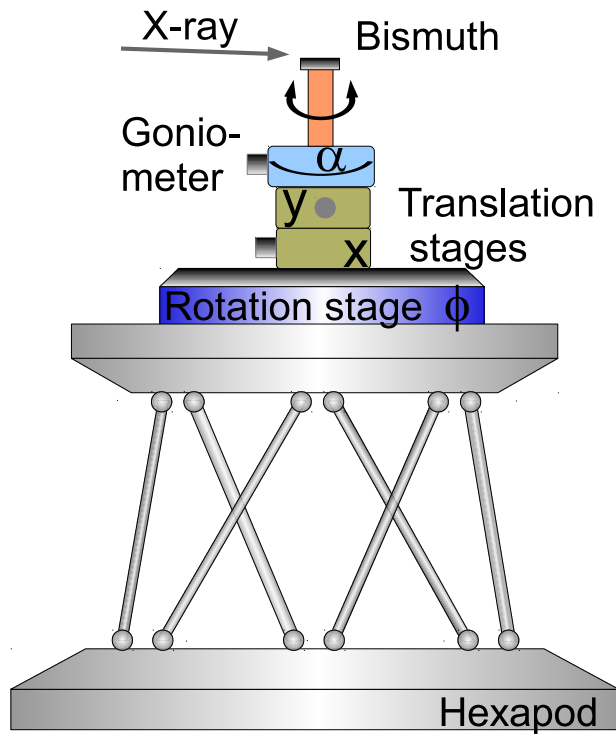


Abbildung 3.6: Aufbau zur Justage und Durchführung der Rotation von Bismut in Reflektionsgeometrie.

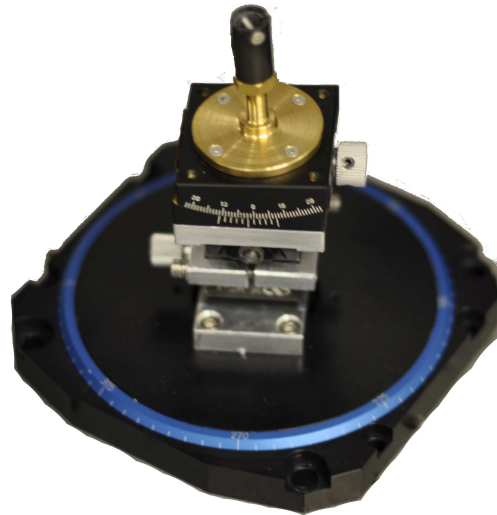


Abbildung 3.7: Fotografie der Rotationsmechanik. Der Rotationstisch M-660.55 von Physik-Instrumente [108] und darauf ein x-y-Linearverschieber, ein Goniometer und ein drehbarer Probenhalter.

geführt und der Einfallswinkel justiert werden kann. Der Hexapod ist ein HXP100 von der Firma Newport. Dieser bietet eine hohe Wiederholbarkeit ($17\text{ }\mu\text{rad}$ beziehungsweise $0,5\text{ }\mu\text{m}$) und Belastbarkeit (zentral 200 N) [109]. In der Software des Hexapods kann der Ursprung des Koordinatensystems in die Mitte der Probenoberfläche gelegt und eine Achse parallel zum primären Röntgenstrahl gewählt werden. Nach dieser Definition ist die Änderung der Probenposition und des Einfallswinkel auf einfache Weise möglich. Eine Fotografie der Rotationsmechanik ist in Abbildung 3.7 gezeigt.

3.4 Femtosekunden-Röntgenbeugung an Bismut durchgeführt mit der Drehkristallmethode

3.4.1 Experiment

Abb. 3.8 zeigt den Aufbau für das Rotationsexperiment. Dieses Anrege-Abfrage-Experiment ähnelt dem Pulverdiffraktionsexperiment, welches in Abschnitt 2.5 beschrieben wurde. Die Pulverprobe wird durch einen Einkristall ersetzt und auf einem Rotationstisch gedreht. Die besonderen Anforderungen an die Rotationsmechanik wurden in Abschnitt 3.3 beschrieben.

3 Die Drehkristallmethode in der Femtosekunden-Röntgenbeugung

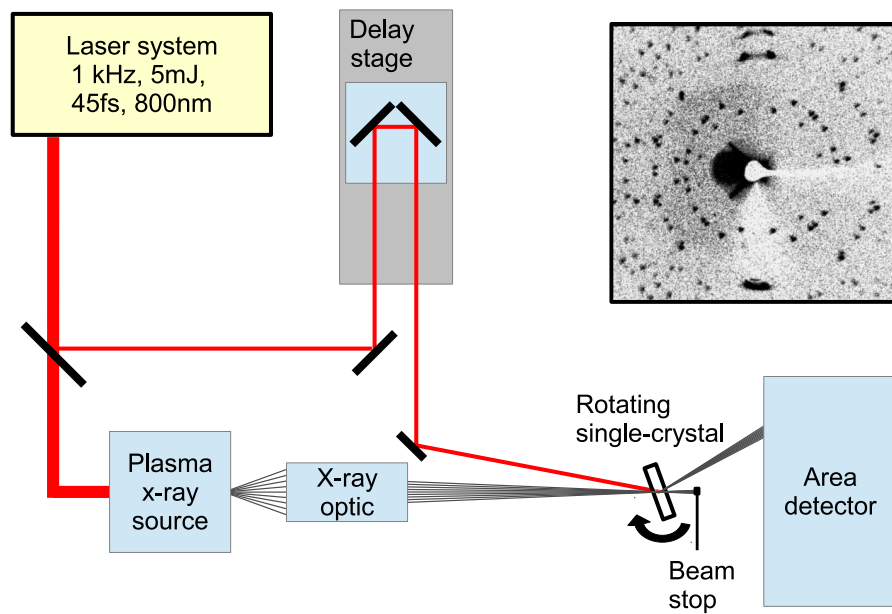


Abbildung 3.8: Aufbau für die Femtosekundendrehkristallmethode. Rechts oben ist ein exemplarisches Beugungsbild gezeigt, welches mit der direkt detektierenden CCD-Kamera aufgenommen wurde.

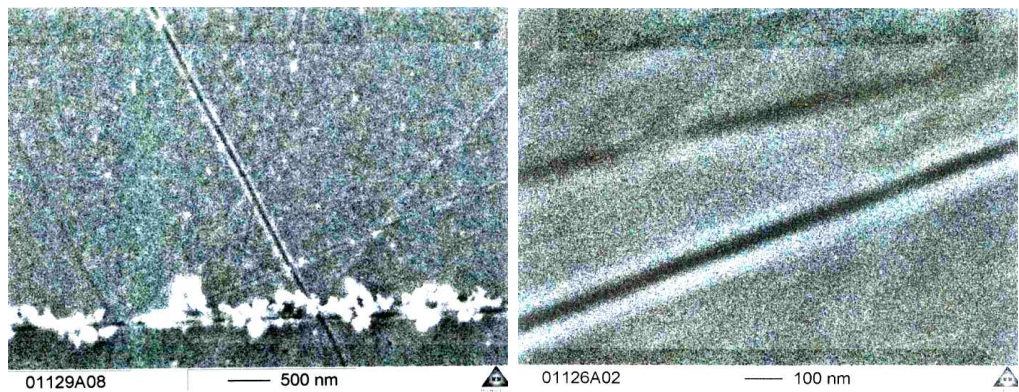


Abbildung 3.9: Zwei Aufnahmen der polierten Bismut-Oberfläche mit dem Elektronenmikroskop. Gezeigt sind zwei Vergrößerungsgrade.

Es wurden Bismut-Einkristalle mit einer zylindrischen Form als Ausgangsmaterial verwendet (MaTecK [110]). Die Zylinder haben eine polierte Deckfläche parallel zur (110)-Gitterebene mit einem Durchmesser von $D = 8\text{ mm}$ und eine Höhe von 2 mm . Die Oberflächenrauigkeit beträgt laut Herstellerangaben 30 nm . Dies wurde mit einem Elektronenmikroskop überprüft, da die Rauigkeit, aufgrund der kleinen Eindringtiefe des Anregungslichts und dem flachen Einfallswinkel des Abfragelichts, einen starken Einfluss auf die Überlappung zwischen Anregungs- und Abfrage-Licht hat. In Abbildung 3.9 sind zwei Mikroskop-Aufnahmen gezeigt, welche die hohe Oberflächenqualität bestätigen.

In Abbildung 3.10 ist die Anregungsgeometrie dargestellt. Das Anregungslicht (rot) hat eine Wellenlänge von 800 nm , einen Einfallswinkel von $\alpha_L = 7^\circ$ und eine Fleckgröße (senkrecht zur Ausbreitungsrichtung) von $400\text{ }\mu\text{m} \times 1200\text{ }\mu\text{m}$. Der Strahl ist p-polarisiert, bezüglich der Probenoberfläche, und die absorbierte Energiedichte beträgt 1 mJ/cm^2 . Das Abfragelicht (blau) wird auf die Probe fokussiert und hat (senkrecht zur Ausbreitungsrichtung) einen Durchmesser von $200\text{ }\mu\text{m}$ und einen vollen Divergenzwinkel von $0,7^\circ$. Der Einfallswinkel des Abfragelichts beträgt $\alpha_X = 1,5(2)^\circ$ und konnte aufgrund der Strahldimensionen nicht kleiner gewählt werden. Pro Impuls treffen circa 10^3 Cu-K $_{\alpha}$ -Photonen die Probe. Die gebeugten Photonen werden von einer direkt detektierenden CCD-Kamera (siehe Abschnitt 2.4), mit einer $40\text{ }\mu\text{m}$ dicken Verarmungszone [93], gemessen.

Die Impulswiederholrate von Anrege- und Abfragelicht beträgt 1 kHz . Es ist jedoch nicht möglich die Kamera nach jeden Impuls auszulesen, da mit circa 1 s die Auslesezeit deutlich über dem zeitlichen Abstand aufeinanderfolgender Impulse liegt.

Durch die Nicht-Kollinearität zwischen Anregungs- und Abfragelicht ergibt sich, über den Durchmesser der Probe, ein zeitliches Auseinanderlaufen der beiden von

$$D(\cos \alpha_X - \cos \alpha_L) = 200\text{ fs.} \quad (3.4)$$

Als Referenz für die Intensitätsschwankungen der Röntgenquelle wurde der Bragg-Reflex eines monokristallinen Diamants verwendet. Der Diamant wurde vor der Probe platziert, ohne vom Anregungslicht beeinflusst zu werden, und so justiert, dass der (111)-Reflex auf die CCD-Kamera trifft (siehe Abbildung 3.10). Dadurch werden ungefähr 4×10^4 Photonen pro Sekunde zur Normierung verwendet, was deutlich höher ist als die

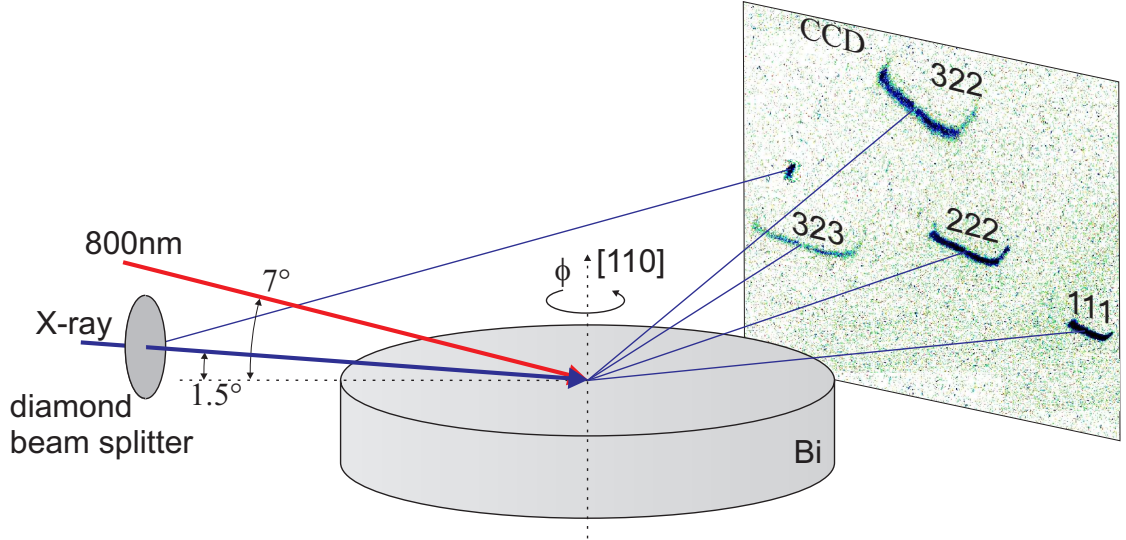


Abbildung 3.10: Anrege-Abfrage-Experiment unter streifender Einfall. Dargestellt sind das optische Anregungslicht (rot) und das Röntgen-Abfrage-Licht (blau) sowie die gebeugten Wellen, welche von einer Röntgen-CCD-Kamera akkumuliert werden. Als Referenz wird ein kleiner Teil des Primärstrahls von einem monokristallinen Diamant-Strahlteiler gebeugt.

etwa 10^3 Photonen pro Sekunde eines Bi-Reflexes.

3.4.2 Messungen an der ruhenden Probe

Vor der eigentlichen Messung wurde ein zeitaufgelöstes Diffraktionsexperiment an der ruhenden Bi-Probe durchgeführt, um die Vergleichbarkeit mit bereits veröffentlichten Messungen zu überprüfen. Da bei dieser Messung nur ein einzelner Bragg-Reflex präsent ist, wurde dieser mit der PIN-Photodiode gemessen (siehe Abschnitt 2.4). Die Photodiode kann mit der Wiederholrate von 1 kHz ausgelesen werden und daher konnte bei diesem Experiment ein Chopper, welcher im festen Rhythmus den Anrege-Impuls blockiert und transmittiert, verwendet werden. Mit einer Frequenz von 250 Hz wurde abwechselnd die transiente Reflektivität $R(t)$ und die stationäre Reflektivität R_0 (Chopper geschlossen) gemessen⁴. In Abbildung 3.11 ist die relative Änderung der Reflektivität $R(t)/R_0 - 1$ über Verzögerungszeit t aufgetragen. Die Daten stimmen gut mit den Ergebnissen in der

⁴Eine Normierung war bei dieser Messung nicht nötig, da innerhalb der kurzen Integrationszeit die Schwankungen der Röntgenquelle klein gegen das Photonenrauschen sind.

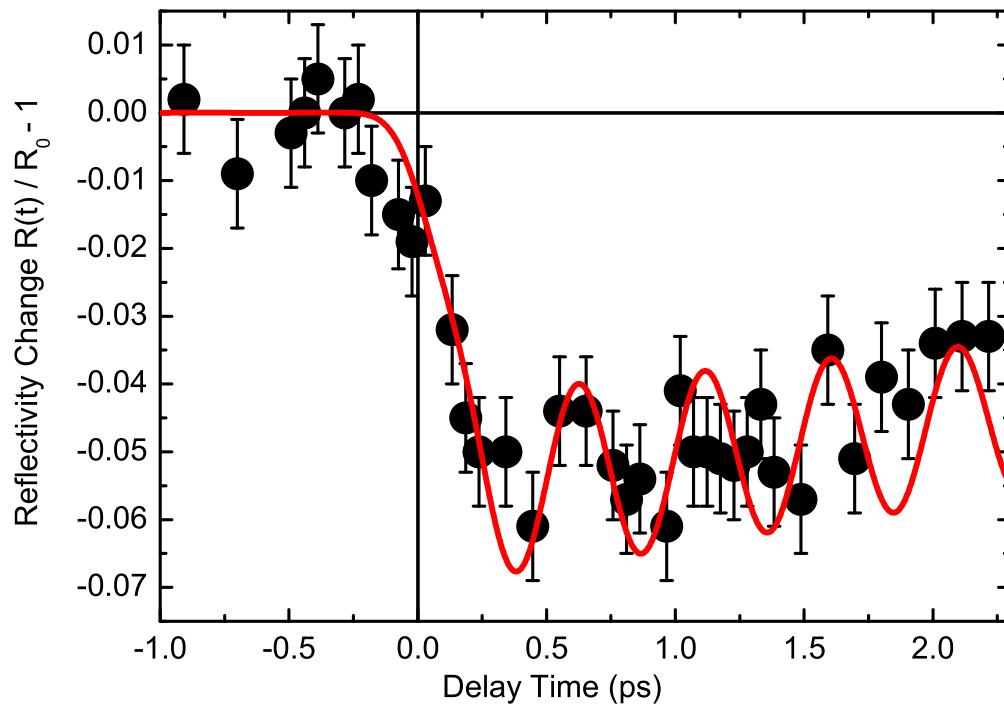


Abbildung 3.11: Zeitaufgelöste Reflektivität des (111)-Reflexes von Bismut. Experiment bei ruhender Probe.

Literatur überein [51, 102]. Einzig die Signalamplitude ist deutlich geringer, was auf die höhere Eindringtiefe des Abfragelichts zurückzuführen ist

3.4.3 Messungen an der rotierten Probe

Nach dem erfolgreichen Experiment an der stationären Probe, wurde das Rotationsexperiment mit dem CCD-Detektor durchgeführt. Dieser wurde immer nach 4 s Akkumulationszeit ausgelesen. Um die Effizienz der Messung gegenüber einer kontinuierlichen Rotation zu erhöhen, wurde der Rotationstisch nach jeder Akkumulation zum nächsten Reflex beschleunigt, dort angekommen, wieder abgebremst und die nächste Akkumulation gestartet. Die Probe wurde in einem Bereich von 15° oszilliert. Nach jeder Oszillationsperiode und der Aufnahme von vier Reflexen wurde eine neue Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrage-Impuls eingestellt und die nächsten vier Messungen durchgeführt. Das Experiment wurde an mehreren Tagen wiederholt und es wurden alle Daten zu einem Satz zusammengefügt. Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurden die Daten von 25 benachbarten Verzögerungszeiten gemittelt. In Abbildung 3.12 ist die relative Reflektivitätsänderung von vier Bragg-Reflexen über der Verzögerungszeit dargestellt. Die Änderung des (111)-Reflexes ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur und mit der Messung an der stationären Probe [102]. Der (222)-Reflex zeigt eine deutliche Änderung in positiver Richtung. In der Literatur gibt es keine vergleichbaren Messungen des (222)-Reflexes bei $\alpha_X = 1,5^\circ$. Jedoch zeigen Messungen bei $\alpha_X = 0,45^\circ$, dass die Amplitude etwa einen Faktor 3 geringer und umgekehrten Vorzeichens ist als die des (111)-Reflexes. Diese Tendenz ist auch in unseren Messungen zu beobachten. Aufgrund des schwächeren Signals ist das Signal-Rausch-Verhältnis zu klein, um deutliche Oszillationen des (222)-Reflexes zu erkennen.

Die Reflektivität der (322)-Gitterebenen ändert sich in gleicher Weise in Amplitude, Frequenz und Phase wie die der (111)-Gitterebenen. Die Änderung des (323)-Reflexes ist wie beim (222)-Reflex leicht positiv, jedoch ist die Signaländerung zu klein, um feinere Strukturen zu erkennen.

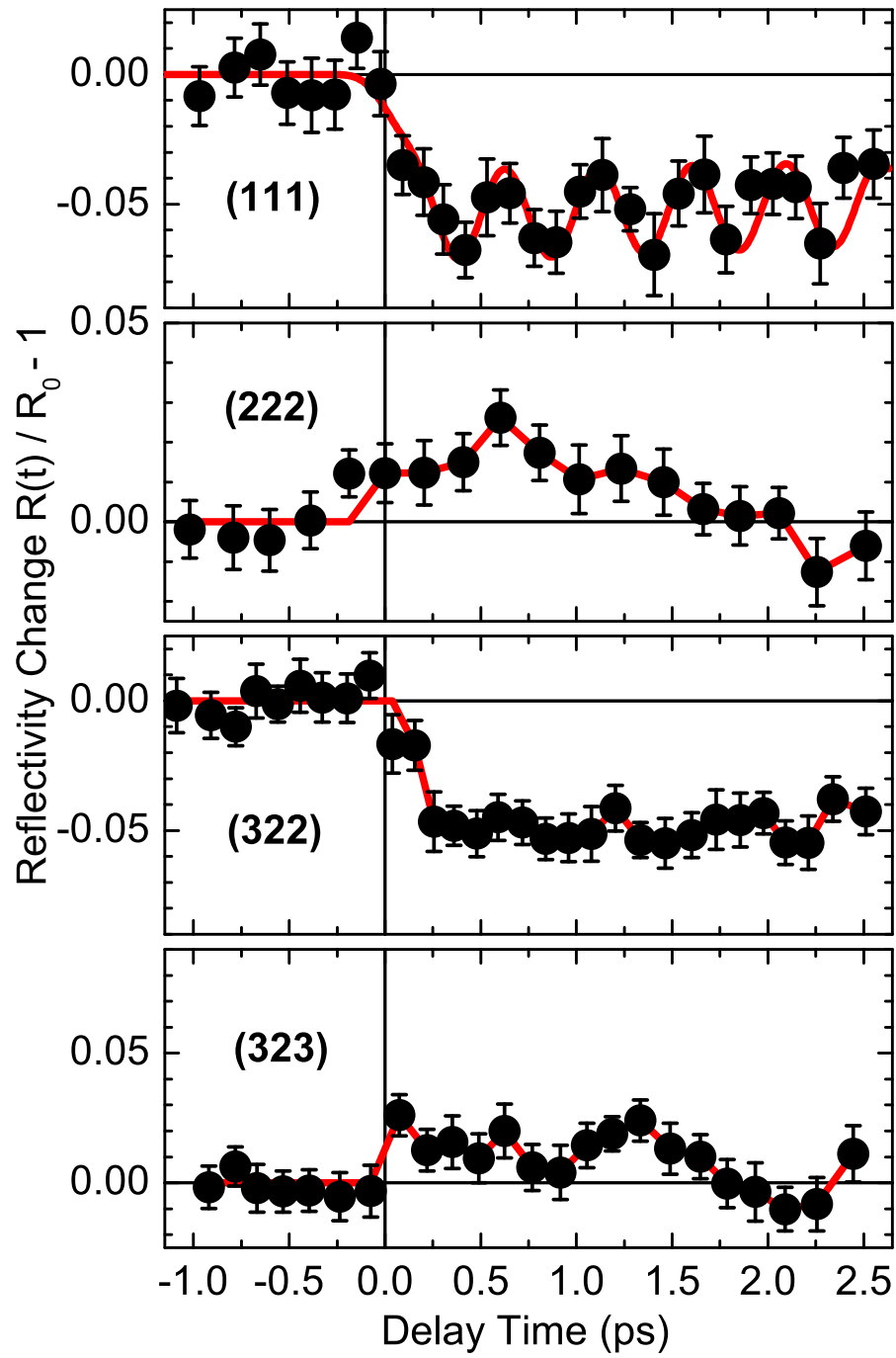


Abbildung 3.12: Relative Reflektivitätsänderung von vier Bragg-Reflexen von Bismut, gemessen mit der Femtosekunden-Drehkristallmethode. Die roten Linien verdeutlichen den Verlauf der Datenpunkte.

3.4.4 Zusammenfassung

Es wurden mehrere Bragg-Reflexe von Bismut quasi-gleichzeitig mit der Femtosekunden-Drehkristallmethode gemessen. Die Ergebnisse der Literatur wurden gut reproduziert und die Drehkristallmethode konnte erfolgreich in der Femtosekunden-Röntgenbeugung demonstriert werden. Um die Elektronendichte über die Fouriertransformation der Strukturfaktoren zu bestimmen, wäre eine größere Anzahl von Reflexen nötig, wie z. B. bei der in Abbildung 3.1 gezeigten Messung an Ammoniumsulfat. Da jedoch die Beugungseffizienz der Bismut-Probe deutlich kleiner ist als bei Ammoniumsulfat, konnte hier nicht solch eine vollständige Messung durchgeführt werden.

Die Rotationsmethode ist eine Methode, um quasi-simultan viele Röntgenreflexe in einem Experiment zu messen. Sie ist die wichtigste Methode in der stationären Strukturanalyse und liefert insbesondere mehr Information als die Pulvermethode und erleichtert dadurch die Strukturauflösung. In der Femtosekunden-Röntgenbeugung wurde die Pulvermethode bisher bevorzugt, da diese in der Durchführung einfacher ist.

Ein wichtiger Aspekt der Rotationsmethode sowie auch der Pulvermethode ist, dass alle Reflexe unter gleichen Anregungsbedingungen gemessen wurden, das heißt, bei gleicher Intensität, Impulsdauer und Verzögerungszeit. Dies ist für die Vergleichbarkeit der Daten verschiedener Bragg-Reflexe und damit für die Genauigkeit von Ladungsträgerdichteverteilungen wichtig. Gegenüber der Pulvermethode ist insbesondere die bessere Trennbarkeit verschiedener Bragg-Reflexe und die genauere Untergrundsbestimmung zu betonen. Ihr gegenüber ist die integrierte Intensität eines Reflexes, bei kontinuierlicher Drehung des Kristalls, ungefähr um den Faktor 3 kleiner. Ein weiterer Vorteil der Pulvermethode ist die einfachere Durchführbarkeit des Beugungsexperiments, denn es wird keine Rotationsmechanik benötigt (siehe Abbildung 3.6), außerdem lassen sich häufig keine hinreichend großen Einkristalle herstellen. Die Pulver- und die Rotationsmethode müssen, wie auch in der stationären Röntgenbeugung, als komplementär betrachtet werden. Um dies zu verdeutlichen, werden die Methoden zusammen mit der Methode der sequentiellen Messung der Bragg-Reflexe in Tabelle 3.1 noch einmal gegenübergestellt.

Tabelle 3.1: Verrgleich der drei Röntgenbeugungsmethoden

	Reflexe einzeln	Powder	Drehkristall
Effizienz	$(1/3) \cdot (2\pi/\Delta\alpha)$	1	$(1/3) \cdot (2\pi/\Delta\phi)$
Vergleich- barkeit	Seq. Messung, bedingt Vergleichbar	Simultane Messung, sehr gut Vergleichbar	Quasi-Simultan gut vergleichbar
Überlapp	Einzeln messbar	Ringe, 1-dim. Tren- nung	Punkte, 2-dim. Tren- nung

3.4.5 Ausblick

Als letzten Punkt in diesem Kapitel soll noch einmal auf die Messung, die in Abbildung 3.11 gezeigt, ist eingegangen werden. Da hier nur ein einzelner Reflex gemessen wurde, konnte statt einer CCD die Si-PIN-Diode (siehe Abschnitt 2.4) verwendet werden. Daher kann die Intensität des Bragg-Reflexes für jeden Impuls bestimmt werden. Wir verwendeten einen Chopper, um abwechselnd für zwei Impulse das Anregungslicht zu öffnen und dann für zwei Impulse zu schließen⁵. Da bei so kurzen Integrationszeiten das Photonenrauschen größer ist als die Schwankungen der Quelle, kann in diesem Fall auf die Summe der Signale aus angeregter und nicht angeregter Probe normiert werden. Die Messungen mit der PIN-Diode verliefen deutlich effizienter als die Messungen mit dem langsamen CCD-Detektor (PI-LCX: 1300) und einer Normierung durch den Diamant-(111)-Reflex, obwohl bei beiden Varianten ähnlich viele Photonen verwendet wurden⁶.

Daraus schließen wir, dass optimales Rotationsexperiment einen Detektor (beziehungsweise mehrere) verwenden sollte, der die Röntgenintensität mit 500 Hz bis 1000 Hz messen kann. Die Messung muss Energieaufgelöst sein, damit zwischen 1,2, etc. Photonen unterschieden und kontinuierliche Röntgenstrahlung unterdrückt werden kann. Außerdem hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Detektor getaktet mit dem Laser für kurze

⁵Da ungeklärte Intensitätskorrelationen benachbarter Laserimpulse auftraten, war das Schalten nach jeden Impuls nicht sinnvoll.

⁶Bei der Variante mit der PIN-Diode ist bei der Hälfte aller Impulse der Chopper geschlossen. Andererseits beträgt die Quanteneffizienz der PI-LCX: 1300 lediglich 55 %, im Gegensatz zu 99 % des AmpTek XR100CR.

3 Die Drehkristallmethode in der Femtosekunden-Röntgenbeugung

Perioden auszulesen (*gaten*) um die Akkumulation von Hintergrundstrahlung zu unterdrücken. Als Detektor könnte für jeweils einen Bragg-Reflex eine PIN-Diode verwendet werden. Jedoch ist solch eine Messung nur bei sehr einfachen Strukturen mit wenigen Reflexen möglich, da die Verwendung von sehr vielen einzelnen Detektoren experimentell nicht zweckmäßig ist. Außerdem können neue Reflexe (zum Beispiel verbotene Reflexe), die nach einer Photoanregung auftauchen können [111], auf diese Art nicht registriert werden. In den meisten Fällen müsste man also auf Flächendetektoren zurückgreifen. Der CMOS-Detektor Pilatus (siehe Abschnitt 2.4) ist für die Rotationsmethode nicht geeignet, da dieser Detektor Mehrphotonenereignisse nicht auflösen kann. Eine direkt detektierende CCD kann aufgrund der hohen Auslesezeiten, in der Größenordnung von 1 s, nicht verwendet werden. Ein geeigneter Detektor ist zum Beispiel die SLcam vom IfG Adlershof, welche auf einer pnCCD basiert [112]. Der Detektor kann mit bis zu 1 kHz ausgelesen werden und hat eine 450 μm dicke Verarmungszone (entspricht 100 % Quanteneffizienz bei 8 keV). Die Detektorfläche mit 264×264 Pixeln und $48 \mu\text{m} \times 48 \mu\text{m}$ pro Pixel ist jedoch für viele Diffraktionsanwendungen zu klein, der Detektor wurde für die Röntgenfluoreszenz entwickelt. Andererseits werden auch pnCCD-Module mit 256×256 Pixeln und einer jeweiligen Größe von $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ pro Pixel angeboten [113]⁷. Der bisher größte verwendete pnCCD-Detektor wird auf dem Weltraumteleskop XMM-Newton seit dem Jahre 1999 verwendet [114]. Dieser hat eine 400×400 Pixel mit einer Größe von $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$.

⁷Die Pixelgröße von $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ ist bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau ausreichend, da auch die gebeugten Röntgenstrahlen einen größeren Durchmesser als $200 \mu\text{m}$ haben. Diese Größe wird durch den einfallenden Röntgenstrahl bestimmt, beziehungsweise durch die Größe der Probe, falls diese kleiner ist.

4 Transiente Elektronendichten in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ -Kristallen

Eisen(II)-Trisbipyridin ($\text{Fe}(\text{bpy})_3$) gehört zu den Eisen(II)-Komplexen. Ein *Komplex* ist eine Verbindung zwischen einem Zentralatom, hier Eisen, und einer Ligandenhülle, hier die drei Bipyridine. Die Anzahl der Liganden ist in einem Komplex immer höher als die von dem Zentralatom zur Verfügung gestellten Bindungselektronen [115]. Im Falle des $\text{Fe}(\text{bpy})_3$ gibt das Eisen-Atom zwei Elektronen für die Bindung mit den sechs Stickstoff-Atomen der drei Bipyridin-Liganden ab. Damit liegt das Eisen in zweifach ionisierter Form vor und es ergibt sich die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^6$. Nach der zweiten Hundschen Regel richten sich die Elektronenspins möglichst parallel aus und die sechs Elektronen verteilen sich homogen auf die fünf d-Orbitale. Zwei Elektronen müssen sich ein Orbital teilen und daher, nach dem Pauli-Prinzip, entgegengesetzte Spins annehmen. Insgesamt befindet sich Eisen(II) damit in einem Quintett-Spinzustand ($S = 5/2 - 1/2$).

Bisher wurde davon ausgegangen, dass sich das Eisen-Atom in einer sphärischen Umgebung befindet und die 6 d-Orbitale entartet sind. Das oktaedrische Ligandenfeld führt jedoch zu einer Aufspaltung in 3 t_{2g} - und 2 e_g -Orbitale, siehe Abbildung 4.1. Die beiden e_g -Orbitale liegen beim $\text{Fe}(\text{bpy})_3$ energetisch über den t_{2g} -Orbitalen. Daher verteilen sich im Grundzustand die 6 d-Elektronen auf die 3 t_{2g} -Orbitale. In diesem Fall müssen alle Elektronen gepaart vorliegen, das heißt, der Grundzustand ist der Singulett-Zustand ($S = 0$). Wird ein Elektron in ein t_{2g} -Orbital überführt, dann wird das System den Triplett-Zustand annehmen und bei Überführung von zwei Elektronen den Quintett-Spinzustand. Der Übergang vom Singulett- (*low spin*, LS) zum Triplett- oder Quintett-Spinzustand (*high spin*, HS) wird *spin crossover* (SCO) oder Spin-Übergang genannt. Der Prozess wurde erstmals 1931 in einem Eisen(III)-Komplex beobachtet [117, 118]. Im Jahre 1964 wurden er in Eisen(II)-Komplexen nachgewiesen. Heute sind viele weitere

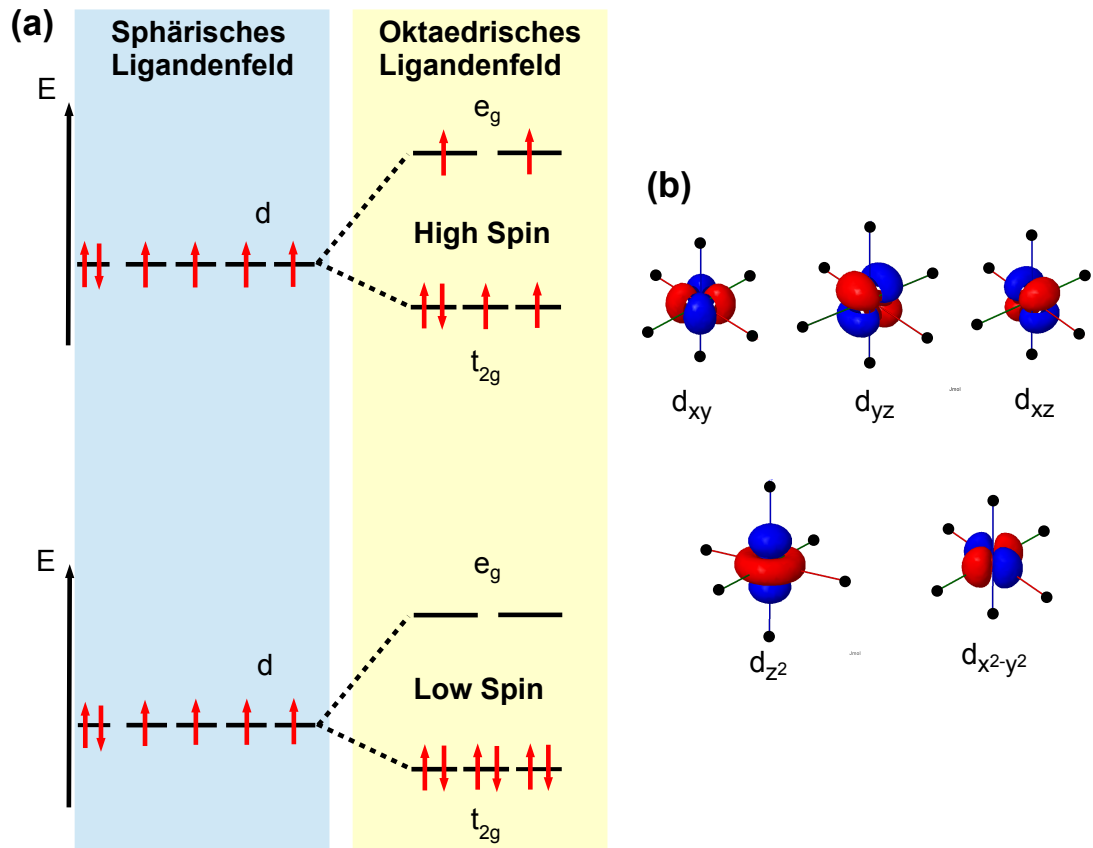


Abbildung 4.1: (a) Fünf entartete d-Zustände im sphärischen Ligandenfeld und Aufspaltung in drei t_{2g} -Zustände und zwei höher energetische e_g -Zustände im oktaedrischen Ligandenfeld. Die Größe der Aufspaltung hängt von der Stärke des Ligandenfeldes ab. (b) Darstellung der Orbitale im Ortsraum, die schwarzen Punkte deuten die Positionen der Liganden an [116].

Eisen- [119] und andere Übergangsmetallkomplexe bekannt [120], welche dieses Phänomen zeigen.

In den Anfängen wurden die Spin-Übergänge nur als Folge von Druck- und Temperaturänderungen beobachtet [30, 31, 33], im Jahre 1984 gelang zum ersten mal die Anregung durch Laserlicht [121]. Später entdeckten Decurtins et al., dass bei hinreichend tiefen Temperaturen der angeregte Spin-Zustand *eingefroren* werden kann [34] (LIESST, *light induced excited spin state trapping*). Die darauf folgende Entdeckung der lichtinduzierten Bi-Stabilität [31] qualifizierte die Übergangsmetallkomplexe als sehr interessante Kandidaten für die Datenspeicherung. Mit ihr ist die maximal erreichbare Datendichte von einem Bit pro Molekül theoretisch möglich [116, 122].

Es gibt zwei herausragende Methoden zur Messung des Spin-Zustands im Festkörper. Mit der Mößbauer-Spektroskopie [123, 124] kann das Verhältnis der Anzahl von HS- und LS-Komplexen, γ_{HS} , bestimmt werden, da sich das Transmissionsspektrum des ^{57}Fe -Bandes der beiden Spezies deutlich unterscheidet. Mit einem Magnetometer kann die magnetische Suszeptibilität gemessen werden. Über diese kann γ_{HS} bestimmt werden [120], wenn die magnetische Suszeptibilität des LS- und HS-Zustands bekannt ist. Im Gegensatz zur Mößbauer-Spektroskopie kann das Magnetometer auch für Proben in Lösung verwendet werden.

Eisen(II)-Komplexe wurden in der Vergangenheit besonders intensiv untersucht. Einerseits steht mit der Mößbauer-Spektroskopie eine exzellente Methode zur Verfügung mit der der Spinzustand gemessen werden kann. Andererseits zeigen gerade Eisen(II)-Komplexe Spin-Übergänge mit überraschenden Temperaturverläufen [30, 33, 120]. Ein Eisen(II)-Komplex kann in gelöster Form einen graduellen und im Festkörper einen abrupten Temperaturverlauf zeigen. Außerdem wird im Festkörper das Phänomen der Hysterese beobachtet. Sehr interessant ist das Verhalten des thermischen Spinübergangs, wenn in einem Kristall von Eisen(II)-Komplexen die Eisen-Atome teilweise durch andere Metallatome (Cadmium, Mangan oder Zinn) ersetzt werden [125]. Diese *Metallverdünnung* bewirkt nicht nur eine quantitative Veränderung des Spinzustands, sondern auch der Temperaturverlauf von γ_{HS} (Verhältnis der Anzahl von HS- zu LS-Komplexen) verändert sich mit zunehmender Verdünnung von abrupt zu graduell. Dieses Phänomen lässt sich Beispielsweise in $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ -Einkristallen ($x = 0.1, 0.32, 1$; ptz =

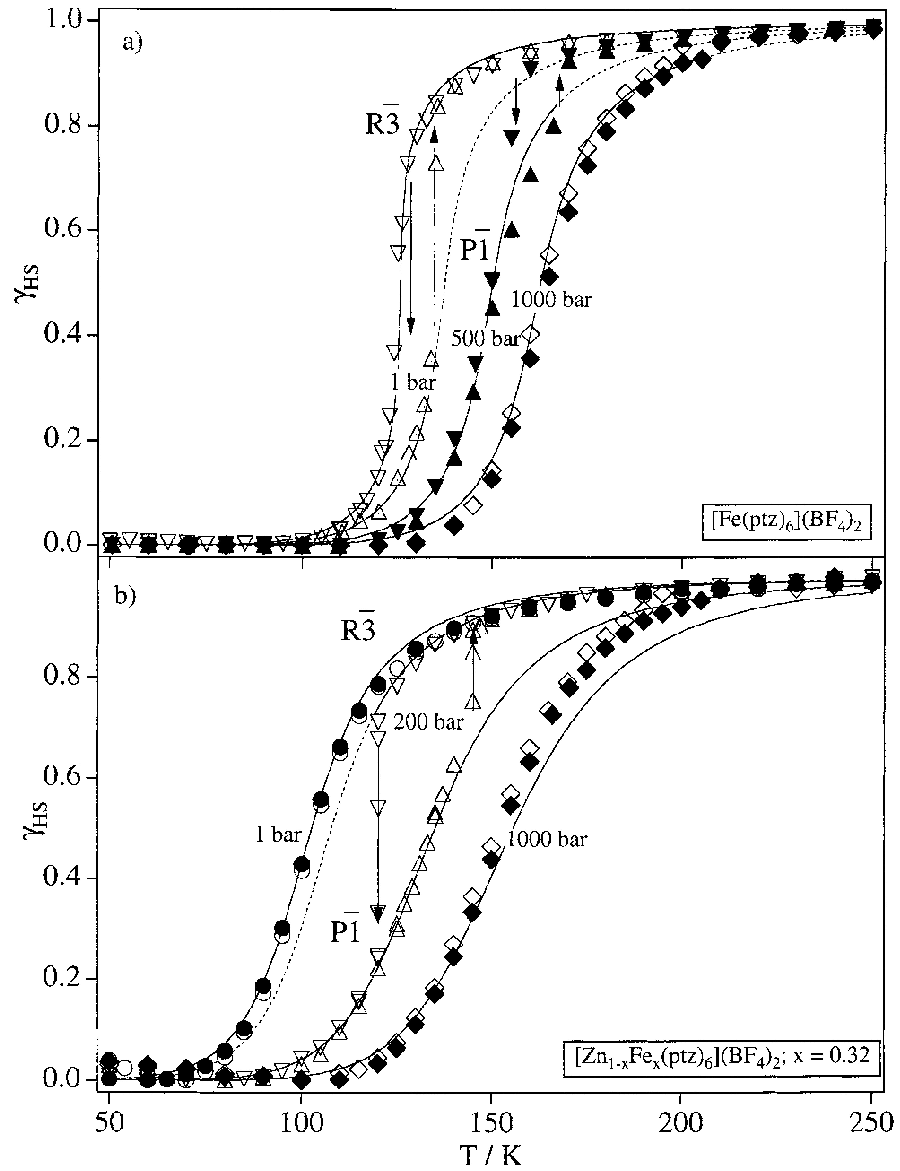


Abbildung 4.2: Temperaturverlauf des Spinzustands γ_{HS} (Verhältnis der Anzahl von HS- zu LS-Komplexen.) von $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ -Einkristallen bei verschiedenen Drücken [125]. Der Hysterese-Effekt ist durch vertikale Pfeile markiert. (a) Temperaturverlauf der reinen $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ -Substanz ($x = 1$) und (b) bei vorhandener Verdünnung ($x = 0.32$).

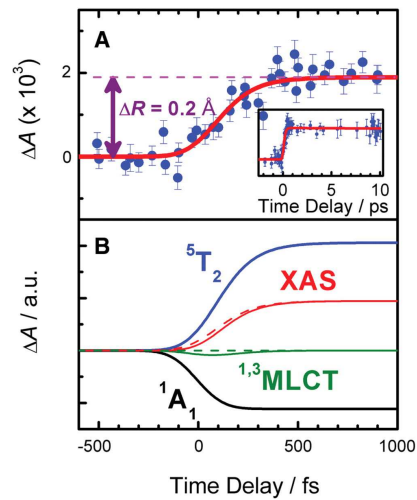


Abbildung 4.3: (A) Femtosekunden-XANES-Messung und Simulation (rote Linie) an einem Eisen(II)-Komplex. (B) Simulation des Signals der Röntgenabsorption der verschiedenen Energiezustände (schwarz, grün und blau) und das resultierende Gesamtsignal (rot) [127]. Die gestrichelten Linien zeigen das Ergebnis der Simulation bei Vernachlässigung der MLCT-Zustände

1-N-Propyltetrazol) beobachten [125]. In Abbildung 4.2 ist der Temperaturverlauf für $x = 1$ (a) und $x = 0.32$ (b) sowie für verschiedene Drücke dargestellt. Sowohl die Verdünnung als auch die Druckänderung bewirkt eine deutliche Änderung der Steilheit des Temperaturverlaufs. Dies lässt darauf schließen, dass der Spin-Zustand eines Komplexes den seiner Nachbarn beeinflusst. Als Ursache für dieses kooperative Verhalten wird die Änderung der Länge der Metall-Liganden-Bindung beim Spin-Übergang angeführt. Sie ändert sich zum Beispiel bei $\text{Fe}(\text{bpy})_3$ von 197 pm (LS) auf 217 pm (HS). Der resultierende Druck, der dadurch von einem HS-Komplex auf die Nachbarn wirkt (*chemical pressure* [126]), kann eine Veränderung des Spin-Zustandes der umliegenden Komplexe bewirken.

Im vergangenen Jahrzehnt wurden zahlreiche Ultrakurzzeitmessungen der optischen Absorption und der Raman-Spektren an Eisen(II)- und Ruthenium(II)-Komplexen durchgeführt [128–131], um den Zeitverlauf des laserinduzierten Spin-Übergangs von der Photoanregung des MLCT-Zustands (*metal to ligand charge transfer*) bis zur Besetzung des HS-Zustands zu untersuchen. Außerdem wurden Röntgenabsorptionsexperimente mit Pikosekunden- [132–134] und Femtosekundenzeitauflösung [127] durchgeführt, wodurch

die Bestimmung der Metall-Liganden-Bindungslänge, in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung zur optischen Anregung, möglich ist. Abbildung 4.3 zeigt den Zeitverlauf der Röntgenabsorption mit Femtosekundenzeitauflösung (A) und die Simulation der Daten (B), welche eine Unterscheidung der verschiedenen Beiträge zum Röntgenabsorptionssignal ermöglicht. Die Kombination der optischen- und der Röntgen-Messungen ermöglicht die Auflösung der Energierelaxation in Eisen(II)-Komplexen [127]. Die optische Anregung führt zur Besetzung des $^1\text{MLCT}$ -Zustands (Zahl links oben gibt den Spinzustand an) von dem die Elektronen in 30 fs in den $^3\text{MLCT}$ -Zustand relaxieren [130]. Vom Triplett-Zustand ($^3\text{MLCT}$) gehen die Elektronen in 150 fs direkt in den Quintett-Zustand (^5T , HS) über, ohne wie ursprünglich angenommen die dazwischenliegenden metallzentrierten Zustände zu durchlaufen [135]. Man beachte, dass die optische Anregung das System nicht direkt in den Quintett-Zustand überführt, die Anregung erfolgt in den Singulett-Zustand von dem aus das System erst in den Triplett und dann in den Quintett-Zustand übergeht. In Abbildung 4.4 wurden zur Veranschaulichung der Energierelaxationspfade die Energieniveaus und die Übergänge eingezeichnet. Dieses Diagramm ist sehr wahrscheinlich repräsentativ für alle auf Eisen-(II) basierenden Spin-Übergangs-Komplexe [127].

Diese Ergebnisse haben viele offene Fragen zu den Eisen-(II)-Komplexen beantwortet und liefern Einblicke in die Energierelaxationsschritte vom photoangeregten MLCT-Zustand zum HS-Zustand. Jedoch können mit ihnen keine Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen den Komplexen und den Anionen sowie zwischen den Komplexen untereinander getroffen werden. Die bisher vorgestellten Experimente wurden alle an Komplexen in Lösungsmitteln durchgeführt, in denen die Komplexe und ihre Gegenionen räumlich getrennt und deren elektrische Felder von den Lösungsmittelmolekülen abgeschirmt werden. Für Anwendungen insbesondere in der Datenspeicherung sind jedoch hohe Dichten der Eisen-(II)-Komplexe nötig, bei denen die Wechselwirkung zwischen den Komplexen nicht vernachlässigbar ist. Experimente zur Untersuchung kooperativer Effekte in zwei polymorphen Eisen(III)-Komplex-Kristall $[(\text{TPA})\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{TCC})]$ wurden von Lorenc, Collet et al. durchgeführt [137, 138]. Dazu verwendeten sie die zeitaufgelöste Röntgenbeugung mit 100 ps Zeitauflösung und die optische Absorptionsspektroskopie mit 100 fs Zeitauflösung. In Abbildung 4.5 ist die transiente Absorptionsänderung bei

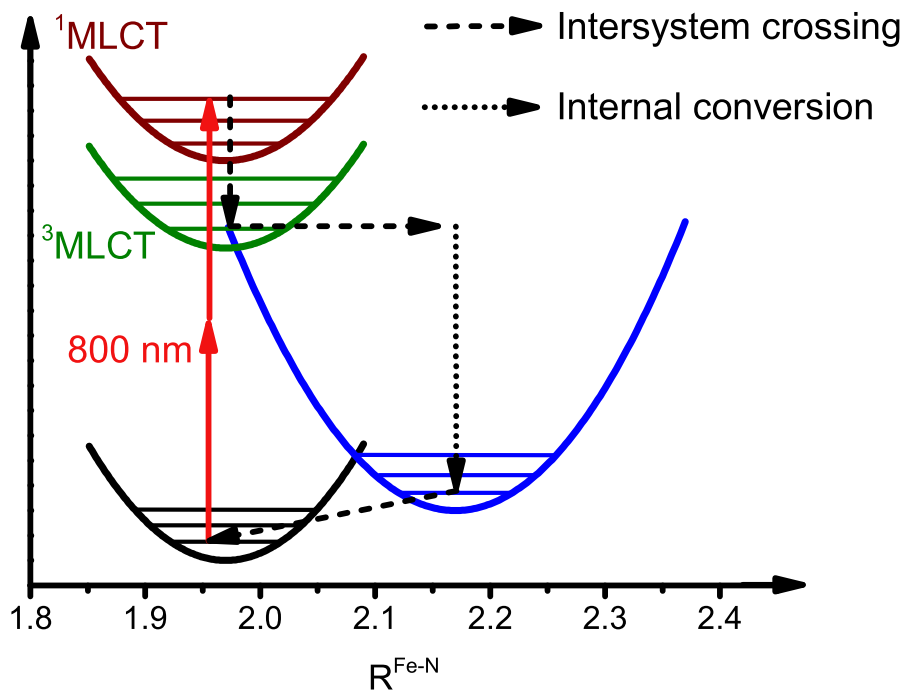


Abbildung 4.4: Energieniveauschema von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [136]

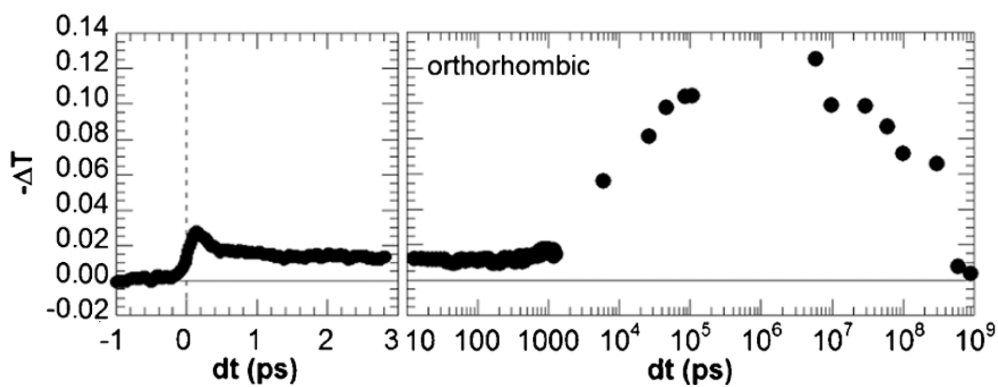


Abbildung 4.5: Optische Transmission eines Eisen(III)Komplexes in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anrege- (800 nm) und Abfrage-Impuls (600 nm) [137].

4 Transiente Elektronendichten in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ -Kristallen

600 nm dargestellt, die sich nach der optischen Anregung bei 800 nm ergibt. Diese ist mit dem Spin-Zustand der Probe verbunden, wobei größere Werte von $-\Delta T$ eine größere Anzahl von HS-Komplexen bedeuten. Die Wissenschaftler beobachten einen geringen Anstieg in der Anzahl der HS-Komplexe in weniger als 1 ps. Nach etwa 1 ns steigt die Anzahl der HS-Komplexe drastisch an. Dieser Anstieg wurde mit der Kristallausdehnung in Verbindung gebracht, da diese zeitgleich stattfindet.

In dieser Arbeit werden Eisen(II)-Komplexe in Kristallen des Eisen(II)-Trisbipyridin-Bishexafluorosphats ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$), mit der Femtosekunden-Röntgenbeugung untersucht. Die Messungen sollen die strukturellen Änderungen auf ultrakurzen Zeitskalen aufdecken und klären, ob auch auf diesen Zeitskalen kooperative Effekte beobachtet werden können. In den folgenden beiden Abschnitten werden einige Eigenschaften der stationären Struktur von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ erläutert. In Abschnitt 4.3 werden Ergebnisse des Femtosekunden-Röntgenbeugung-Experiments vorgestellt und in Abschnitt 4.4 die Auswertung der Daten präsentiert. Die Experimente wurden an Pulverproben durchgeführt. In Abschnitt 4.5 werden die transienten Elektronendichteverteilungen präsentiert und in Abschnitt 4.6 diskutiert.

4.1 Struktureigenschaften von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ -Kristallen

Die $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ -Moleküle bilden ein ionisches Kristall. Die Kristallsymmetrie wird durch die trigonale Raumgruppe $P\bar{3}c1$ beschrieben, Nummer 165 in den *International Tables for Crystallography* [39]. Die Symmetrieelemente sind eine dreizählige Drehinversionsachse ($\bar{3}$) und eine Gleitspiegelung mit Translation entlang der c-Achse (c). Die Einheitszelle ist hexagonal primitiv, mit $a = 1,061$ nm und $c = 1,648$ nm. Das Volumen der Einheitszelle beträgt $1,605$ nm³. Die Einheitszelle von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ ist in Abb. 4.6 dargestellt. Die Einheitszelle beinhaltet zwei molekulare Einheiten. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, wurde nur eine Einheit farbig dargestellt.

Das Pulver für die Röntgendiffraktionsexperimente wurde uns von Prof. Andreas Hauser zur Verfügung gestellt. Es hat eine rötliche Farbe und die Kristallite sind ca. 1 μm groß.

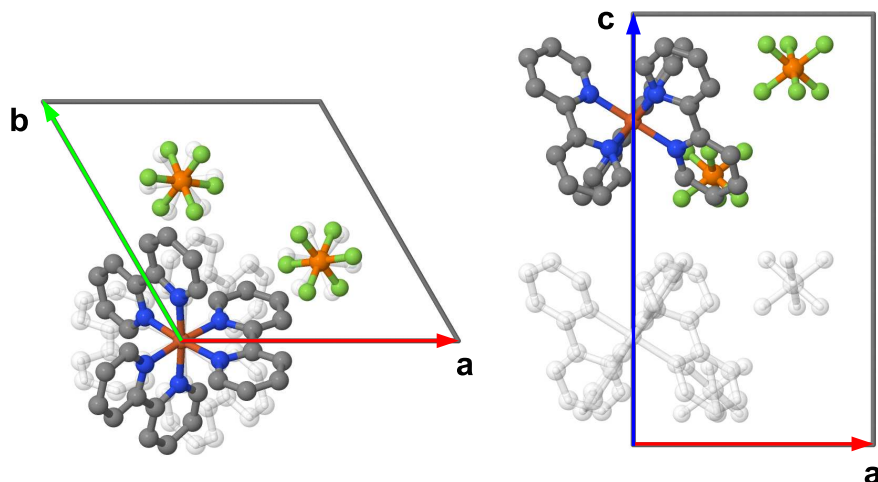


Abbildung 4.6: Zwei Ansichten der Einheitszelle von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$.

4.2 Optische Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$

Die größte Schwierigkeit bei der Messung elektronischer und vibronischer Absorptionsbanden in Festkörpern ist die extrem hohe Konzentration von Lichtabsorbern und damit eine sehr kleine Eindringtiefe. Für die stärkste Bande im Infrarotspektrum von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ beträgt der Absorptionskoeffizient $\alpha = 3 \mu\text{m}^{-1}$. Demnach muss eine Schichtdicke kleiner $1 \mu\text{m}$ erreicht werden, um eine Transmission größer 0,05 zu erhalten.

Für lineare Absorptionsmessungen im infraroten Spektralbereich ist die Verwendung von Kalium-Bromid-Presslingen weit verbreitet. Die zu untersuchende Probe wird in pulvriger Form in einem KBr-Pulver verdünnt und die Mischung dann in einer Presse unter starken Druck von mehreren Tonnen gequetscht. Man erhält einen Pressling, der zur Messung von Transmissionsspektren verwendet werden kann. Leider ist diese Methode für die Messung im ultravioletten Spektralbereich nicht geeignet, da die Streuung der Pellets hier sehr stark zunimmt. Bei Verwendung von polaren Proben kann es außerdem zu physikalischen oder chemischen Veränderungen der Probe kommen, da auch KBr stark polar ist. Wir haben uns daher entschieden in dieser Arbeit, für die Bestimmung der optischen Eigenschaften, sehr dünne Filme zu verwenden und die Proben nicht in KBr zu verdünnen. Die Herstellung der Filme geschah mit Hilfe einer sogenannten Quetschzelle. Diese besteht aus zwei Diamantplatten, mit einer Dicke von ca. 1 mm, zwischen die eine

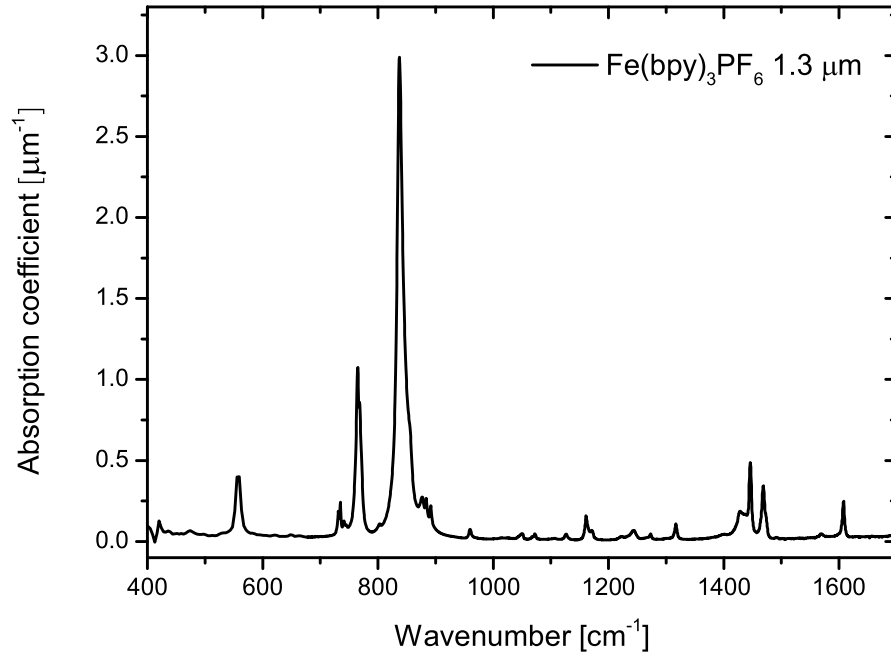


Abbildung 4.7: Absorptionskoeffizient von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ im Infrarotspektrum

sehr geringe Menge (ca. 1 μg) des Pulvers gebracht wurde. Mit Hilfe eines Schraubverschlusses kann das Pulver zu einer Dicke von weniger als 1 μm gequetscht werden. Da bei dieser Präparationsmethode auch die laterale Probengröße mit weniger als 100 μm sehr klein ist, muss das Spektrum mit Hilfe von Mikroskopobjektiven aufgenommen werden. Insbesondere im infraroten Spektralbereich ist dies mit hohem Aufwand verbunden. Hier kam ein kommerzielles FTIR-Mikroskop (Nicolet iN 10 MX) zum Einsatz. In Abbildung 4.7 ist das Schwingungsspektrum des polykristallinen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ -Films zwischen 400 und 1700 cm^{-1} dargestellt, der Absorptionskoeffizient wurde aus der Transmission des Probenfilms berechnet. Dabei wurden Fabry-Pérot-Oszillation von den Daten subtrahiert und deren Frequenz verwendet, um die Schichtdicke des Probenfilms zu berechnen. Dazu musste außerdem der Brechungsindex bestimmt werden ($n = 1.7(2)$). Dies geschah, indem der Brewsterwinkel des Films gemessen wurde. Das resultierende Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [139].

Zur Messung der Absorption im sichtbaren Spektralbereich wurde ein Film mit einer Dicke von 0,3 μm verwendet, da hier die Eindringtiefe noch kleiner ist als im infraroten Spektralbereich. Die Schichtdicke wurde mit einem AFM (Rasterkraftmikroskop)

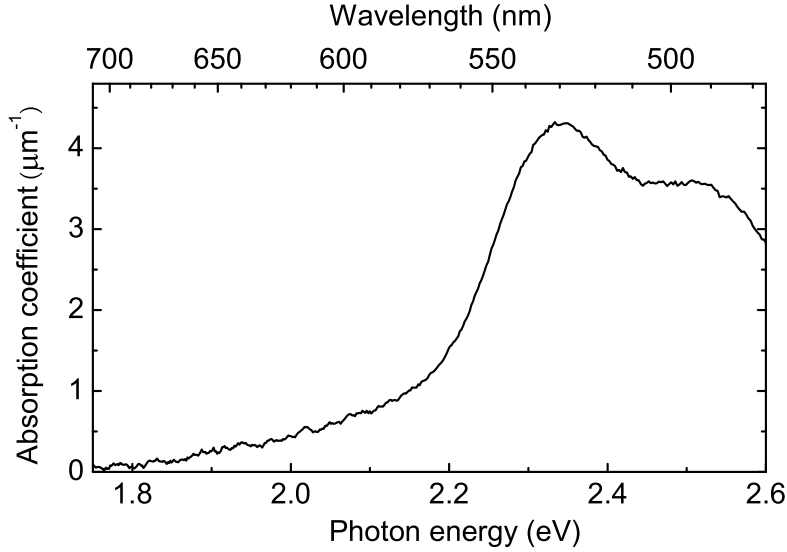


Abbildung 4.8: Absorptionskoeffizient von kristallinen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ im sichtbarem Spektrum. Gemessen in Transmission eines dünnen Films mit 0,3 μm Dicke.

bestimmt. In Abbildung 4.8 ist der Absorptionskoeffizient über der Wellenzahl aufgetragen. Das Maximum der MLCT-Bande liegt, wie auch bei den Spektren in der Literatur [136, 140], bei 530 nm.

4.3 Femtosekunden-Pulver-Röntgenbeugung an $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$

In Abbildung 4.9 ist die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Photonenenergie der Röntgenstrahlung aufgetragen. Bei 8 keV nimmt die Eindringtiefe einen Wert von 180 μm an. Aus Abbildung 4.8 ergibt sich, für Licht mit einer Wellenlänge von 400 nm die Absorptionslänge von 0,3 μm . Daher würde das Röntgen-Abfragelicht fast ausschließlich aus den Teilen der Probe gebeugt werden, die das Anregelicht nicht erreicht. Um die Probe homogener anzuregen, wurde Licht mit einer Wellenlänge von 800 nm verwendet. In diesem Spektralbereich ist die Probe transparent und auch die Lichtstreuung ist hier deutlich geringer. Die Lichtanregung erfolgt in diesem Fall über die Zweiphotonenabsorption.

Anhand von Transmissionsmessungen durch das $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ -Pulver kann man schließen, dass die Eindringtiefe des Laserlichts auch bei 800 nm deutlich kleiner

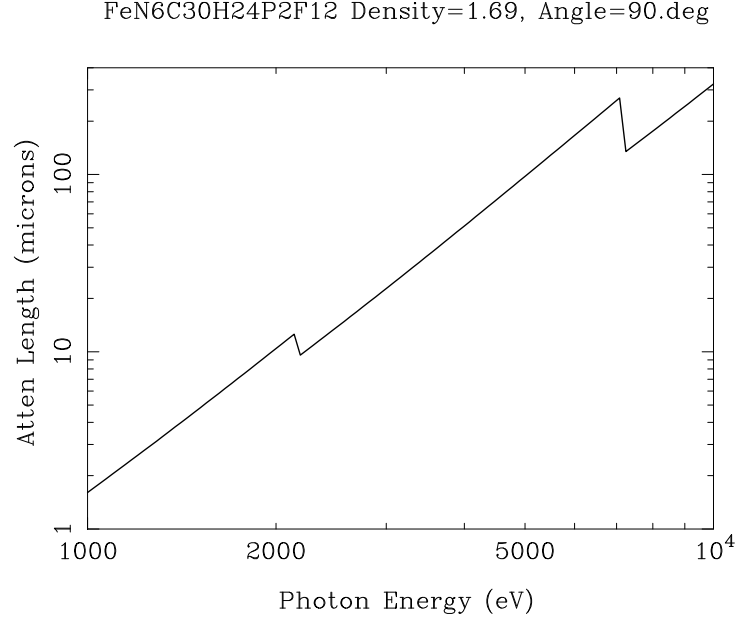


Abbildung 4.9: Röntgeneindringtiefe von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ [40]

ist als 180 μm , was auf Streuverluste zurückzuführen ist. Daher ist es sinnvoll, die Probendicke dünner als die Röntgeneindringtiefe zu wählen, um das Anregungs- und das Abfragevolumen besser aufeinander abzustimmen. Wir haben uns für eine Dicke von 100 μm entschieden. Es wären noch dünnere Proben sinnvoll, um das Signal-Rausch-Verhältnis des transienten Röntgensignals zu verbessern. Dazu sollten jedoch vorerst Transmissionsmessungen von Proben verschiedener Dicken, kleiner als 100 μm , durchgeführt werden, um die Eindringtiefe genauer zu bestimmen.

Die Proben wurden mit einer Impulslänge von 40 fs, einer Wiederholrate von 1 kHz, einer Wellenlänge von 800 nm, einer Impulsenergie von 220 μJ und einer Fleckgröße von 800 μm optisch angeregt. Daraus ergibt sich eine Intensität von 1 TW cm^{-2} beziehungsweise eine Fluenz von 40 mJ cm^{-2} .

Nach der optischen Anregung werden die Veränderungen der elektronischen Ladungsträgerdichte mit den Femtosekunden-Röntgenimpulsen unserer Plasmaquelle bei fester Zeitverzögerung abgefragt. Die gebeugten Röntgenphotonen werden von einem Flächendetektor gemessen. Die Probe befindet sich nach 1 ms wieder im thermischen Gleichgewicht und kann erneut angeregt werden. Nach einer Integrationszeit von 140 s wird das Bild des Flächendetektors gespeichert, eine neue Zeitverzögerung eingestellt und die

4.3 Femtosekunden-Pulver-Röntgenbeugung an $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$

nächste Integration gestartet. Die Messung läuft über einen Tag für ca. 8 h. Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten und die Reproduzierbarkeit des Experiments zu beweisen, wurde das Experiment über viele Messtage wiederholt und die Probe jeden Tag erneuert. Für die Auswertung wurden die Daten mit einer Gesamtmesszeit von 230 h und 800 Scans verwendet. Jeder Scan beinhaltet 7 Zeitschritte, wobei jeder Scan bezüglich der anderen etwas versetzt wird, damit möglichst viele verschiedene Zeitverzögerungen verwendet werden. In Abbildung 4.10 (a) ist in dem Einsatz ein Diffraktogramm dargestellt, dieses wurde mit der Femtosekunden-Röntgenapparatur aufgenommen und über einen Tag gemittelt. Die Aufnahmen wurden mit dem Dectris-Detektor durchgeführt (siehe Abschnitt 2.4). Da der einfallende Röntgenstrahl nahezu senkrecht zur Detektorfläche ist, erkennt man die typischen Debye-Scherrer-Ringe. Am deutlichsten zu sehen ist der Ring, der von den (1 1 1)-Ebenen von Diamant¹ reflektiert wurde.

Die Intensität über einen Debye-Scherrer-Ring ist konstant, daher kann die gebeugte Intensität über diesen integriert werden und über den Beugungswinkel 2θ aufgetragen werden. Dies ist in Abbildung 4.10 (a) dargestellt. Um die Hintergrundstrahlung in den Rohdaten abzuziehen, wurde an jedem Datenpunkt der Median der 100 nächsten Punkte² subtrahiert. Dadurch kann es in der Umgebung in der viele Reflexe nebeneinander liegen fälschlicherweise zu negativen Beugungsintensitäten kommen, dies spielt jedoch für die Intensitätsänderungen keine Rolle.

In Abbildung 4.10 (b-e) sind die Intensitäten bei verschiedenen Beugungswinkeln, in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Abfrage-Impuls, aufgetragen. Dazu wurden etwa 500 benachbarte Datenpunkte gemittelt, um das Rauschen der Daten zu verkleinern und um deren Statistik zu ermitteln.

Aus den Intensitätsänderungen der Debye-Scherer Ringe können die Änderungen der Strukturfaktoren bestimmt werden (vergleiche Abschnitt 4.4).

$$\Delta F_{hkl}(t) = C_{hkl} |\Delta I_{hkl}(t)|. \quad (4.1)$$

Die Strukturfaktoren sind die Komponenten einer Fourierzerlegung der Ladungsträgerdichte. Aus den Änderungen der Strukturfaktoren lassen sich daher die Änderungen der

¹Die Pulverprobe wird zwischen zwei Diamantfenstern mit jeweils 20 μm Dicke gehalten.

²1°=18,5 Punkte.

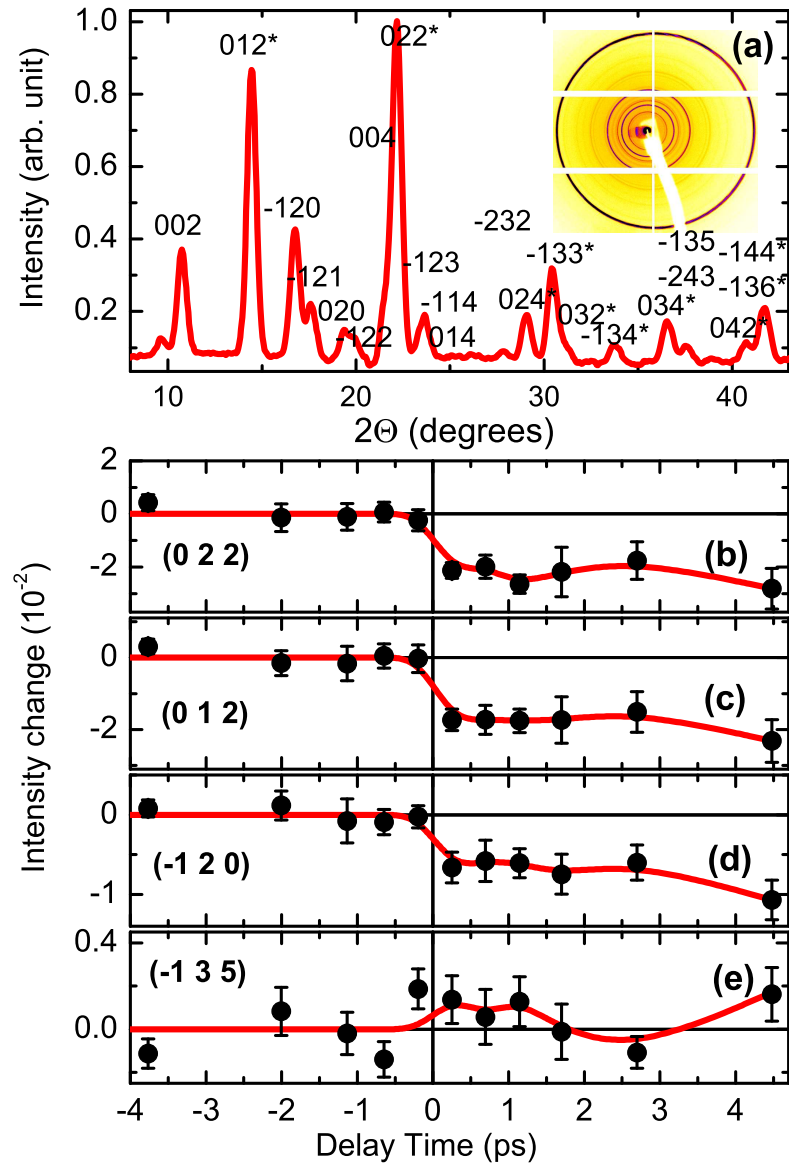


Abbildung 4.10: Zeitaufgelöste Röntgenbeugung an $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$. (a) Pulverbeugungsbild, Intensität (normiert auf (022)-Reflex) über Beugungswinkel 2θ . Einsatz, Aufnahme der Debye-Scherrer Ringe mit Flächendetektor. (b-e) Normierte Intensitätsänderung verschiedener Bragg-Reflexe [141]. Die roten Linien verdeutlichen den Verlauf der Datenpunkte.

Ladungsträgerdichte bestimmen (vergleiche Abschnitt 1.3.1).

Das Experiment liefert nur eine Teilmenge der Fourierkomponenten. Zum Einen ist die Messgenauigkeit begrenzt und zum Anderen können die Strukturfaktoren nur bis zu einer maximalen Streuvektorlänge $q_m = 2 \sin \theta_m / \lambda$ bestimmt werden. Es sind zusätzliche Annahmen nötig, um die fehlenden Komponenten zu bestimmen. Eine gute Methode liefert das Prinzip der Entropiemaximierung (*maximum entropy method*, MEM). Sie sucht für eine gegebene A-Priori-Ladungsträgerdichte (englisch *prior*) nach der Ladungsträgerdichte mit der maximalen Entropie, unter der Nebenbedingung zu den gemessenen Strukturfaktoren kompatibel³ zu sein. Gibt man keinerlei Strukturfaktoren (Nebenbedingungen) vor, dann ist die resultierende Ladungsträgerdichte gleich der vorgegebenen Wahrscheinlichkeitsdichte. Eine genaue Beschreibung der MEM findet sich in Abschnitt 4.4.3 und in der Literatur [142]. Die Ergebnisse für die transiente Ladungsträgerdichte werden in Abschnitt 4.5 präsentiert.

4.4 Berechnung transienter Ladungsträgerdichteverteilungen

Wie in Abschnitt 1.3.1 beschrieben wird, kann die Elektronendichteverteilung aus den Strukturfaktoren durch deren Fouriertransformation gewonnen werden. Die Beträge der Strukturfaktoren ergeben sich aus den Intensitäten der Debye-Scherrer-Ringe,

$$I_{hkl} = C_{hkl} |F_{hkl}|^2, \quad (4.2)$$

hier ist C_{hkl} eine reelle Konstante, die alle von der Struktur unabhängigen Konstanten enthält.

Es bleibt nur die Phase der komplexen Strukturfaktoren zu bestimmen. Dies gelingt in der stationären Strukturanalyse meist mit rekursiven Methoden [14, 37]. In der zeitaufgelösten Strukturanalyse kann ausgenutzt werden, dass die Struktur vor der Photoanregung hinreichend gut bekannt ist, solange die angeregte Struktur nur wenig von der Ausgangsstruktur abweicht. Bei inversionssymmetrischen Strukturen vereinfacht sich die Analyse weiter, da für diese der Strukturfaktor reell ist. Die Inversionssymmetrie ist bei der Pulverbeugung auch nach der Photoanregung erhalten (siehe Abschnitt 4.4.2 [27]),

³Das heißt, innerhalb der Messgenauigkeit, gleich den gemessenen Strukturfaktoren.

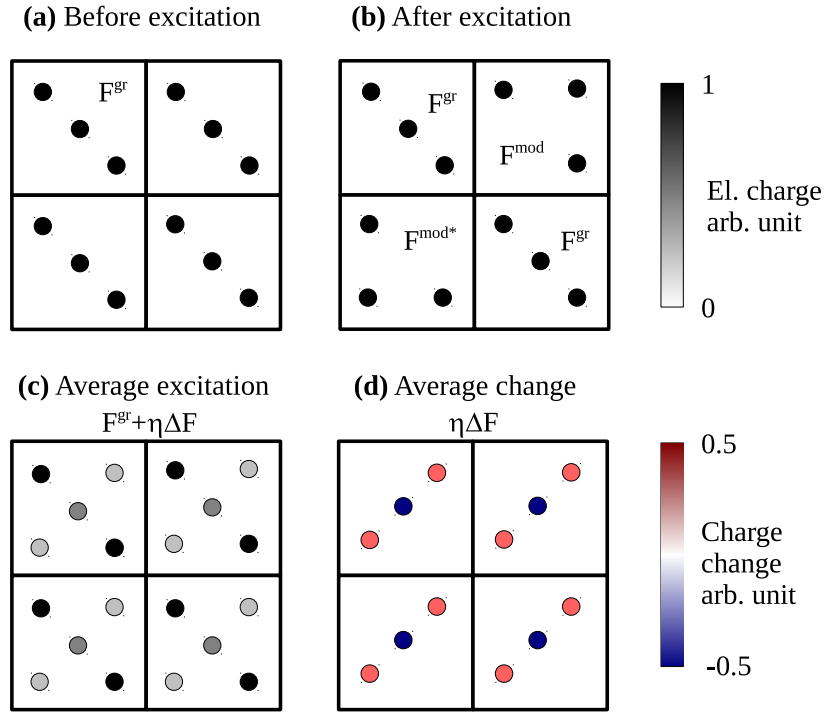


Abbildung 4.11: Veranschaulichung der Inversionssymmetrie-Erhaltung in der gemittelten Einheitszelle. (a) Schematische Darstellung einer zweidimensionalen Einheitszelle mit Inversionssymmetrie. (b) Nach der Photoanregung sind zwei Einheitszellen nicht mehr Inversionssymmetrisch, wobei die eine sich aus der anderen durch Punktspiegelung am ursprünglichen Inversionszentrum ergibt. (c) Superposition der Einheitszellen in (b) ergibt vier inversionssymmetrische Einheitszellen. (d) Die Änderung der Ladungsträgerdichte, welche sich aus der Ladungsträgerdichte von (a) und (c) ergibt ist ebenfalls inversionssymmetrisch.

was bedeutet, dass auch der Strukturfaktor der transienten Struktur reell ist. Daher kann sich die Phase nur um 180° ändern oder konstant bleiben. Da ein Phasensprung von 180° einer Änderung des Strukturfaktorbetrags um 200% bedeutet, kann dieser ausgeschlossen werden, sofern die relativen Strukturfaktoränderungen klein sind.

Aus Gleichung 4.2 folgt [27]

$$\Delta I_{hkl} = C_{hkl} \left[\left| \eta \left(F_{hkl}^{mod} + F_{hkl}^{mod*} \right) / 2 + (1 - \eta) F_{hkl}^{gr} \right|^2 - |F_{hkl}^{gr}|^2 \right], \quad (4.3)$$

wobei F_{hkl}^{mod} und F_{hkl}^{mod*} der Strukturfaktor der modifizierten linkshändigen und rechts-

4.4 Berechnung transienter Ladungsträgerdichteverteilungen

händigen Einheitszellen (vgl. 4.4.2) ist, F_{hkl}^{gr} der Strukturfaktor der im Grundzustand befindlichen Einheitszellen und η das Verhältnis aus modifizierten und im Grundzustand befindlichen Einheitszellen. Wenn nur ein kleiner Teil der Einheitszellen angeregt ist, dann können die quadratischen Terme von η vernachlässigt werden. Es ergibt sich dann aus Gleichung 4.3

$$\eta \Delta F_{hkl} := \eta \operatorname{Re} \left(F_{hkl}^{mod} - F_{hkl}^{gr} \right) = \frac{\Delta I_{hkl}}{2C_{hkl}F_{hkl}^{gr}}. \quad (4.4)$$

ΔI_{hkl} kann aus den zeitaufgelösten Röntgendaten abgelesen werden, C_{hkl} und F_{hkl}^{gr} sind aus der stationären Struktur bekannte Größen. Dies bedeutet, dass bei Kenntnis der stationären Struktur und bei Annahme einer geringfügigen Anregung die Strukturfaktoren der angeregten Struktur mit Gl. 4.4 direkt von den Röntgendaten abgelesen werden können.

Sind alle ΔF_{hkl} bestimmt, dann kann die transiente Elektronendichteänderung mit Gleichung 1.19 berechnet werden,

$$\eta \Delta \rho(x, y, z, t) = \frac{\eta}{V} \sum \Delta F_{hkl}(t) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}. \quad (4.5)$$

4.4.1 Berechnung der Ausgangsstruktur

Kristallstrukturen sind in der Literatur meist durch Angabe der Dimensionen der Einheitszelle und der Positionen der Atome in $(x \ y \ z)$ angegeben (zu finden in *Crystallographic Information Framework* Dateien, kurz CIF[143]). Die kristallographischen Daten von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ wurden uns von Prof. Andreas Hauser als CIF-Datei zur Verfügung gestellt (siehe Anhang). Zur Verwendung als Ausgangsstruktur wurde die Ladungsträgerdichte in die Strukturfaktoren umgerechnet. Wie in Abschnitt 1.3 beschrieben, gelingt dies mit den Formfaktoren f_n und den Relativkoordinaten der Atome,

$$F_{hkl} = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}. \quad (4.6)$$

4 Transiente Elektronendichten in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ -Kristallen

Dabei wird über alle Atome der Einheitszelle summiert. Die Atomformfaktoren werden aus den Cromer-Mann-Faktoren a_i , b_i , c ($i = 1, \dots, 4$) berechnet,

$$f = \sum_i a_i e^{-b_i q} + c. \quad (4.7)$$

Wobei $q = \sin \theta / \lambda$ der Betrag des Streuvektors ist. In Abbildung 4.12 ist der Atomformfaktor exemplarisch von Eisen über dem Streuvektorbetrag aufgetragen.

4.4.2 Erhaltung der Inversionssymmetrie

In dieser Arbeit werden ausschließlich inversionssymmetrische Ausgangsstrukturen verwendet. In Abbildung 4.11 ist mit einer schematischen Darstellung die Erhaltung der Inversionssymmetrie veranschaulicht. In Abbildung 4.11 (a) ist die Einheitszelle einer inversionssymmetrischen Ausgangsstruktur gezeigt. Diese wird durch F^{gr} wiedergegeben. In Abbildung 4.11 (b) sind Modifizierungen gezeigt, die durch Photoanregung hervorgerufen werden können. Die Elementarzellen links oben und rechts unten entsprechen denen der Ausgangsstruktur. Die Elementarzelle rechts oben zeigt eine nicht inversionssymmetrische Modifizierung repräsentiert durch F^{mod} . Links unten ist die dazu, an dem ursprünglichen Inversionszentrum, punktgespiegelte Modifizierung dargestellt. Diese muss mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorhanden sein, wenn die Photoanregung rein elektronisch und symmetrieunabhängig ist. In Abbildung 4.11 (c) ist die Einheitszelle dargestellt, welche sich aus der Überlagerung aller Einheitszellen in Abbildung 4.11 (b) ergibt. Dies entspricht dem Bild, welches durch die Röntgenbeugung wiedergegeben wird, da dieses sich aus der Interferenz aller Wellen ergibt, die innerhalb des Kohärenzvolumen gestreut wurden. In Abbildung 4.11 (d) ist die reine Änderung der Ladungsträgerdichte dargestellt.

4.4.3 Methode der Entropiemaximierung

Grundlagen

In Abschnitt 1.3.1 wurde gezeigt, dass sich die Ladungsträgerdichte exakt aus der Fourierreihe der Strukturfaktoren ergibt (Gleichung 1.19). Da jedoch die Kenntnis aller Strukturfaktoren der unendlichen Menge unmöglich ist, wird die Fourierreihe immer un-

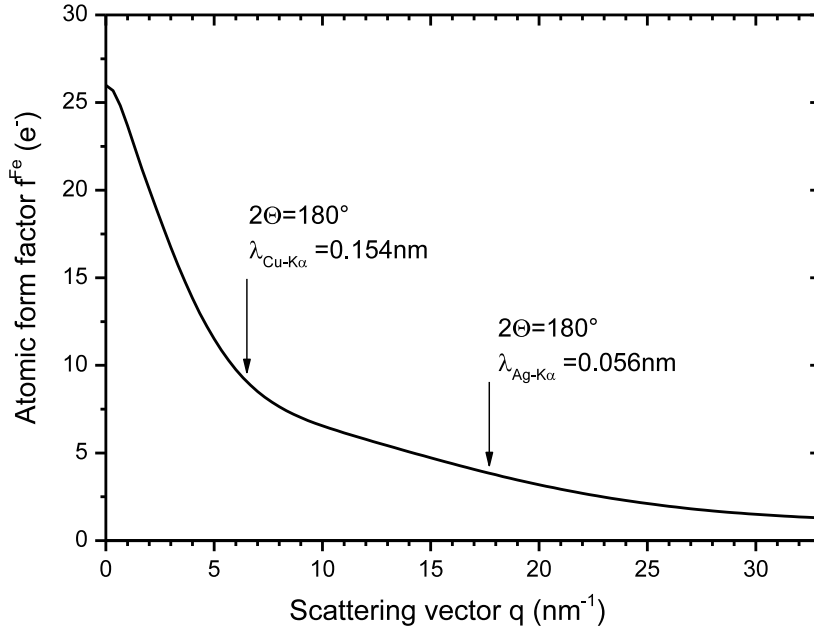


Abbildung 4.12: Atomformfaktor von Eisen in Abhängigkeit vom Streuvektorbetrag.

vollständig sein. Bei der Röntgenbeugung können Strukturfaktoren bis zu einem maximalen Streuvektorbetrag gemessen werden. Bei den meisten Strukturen haben oberhalb des maximalen Streuvektorbetrags die Strukturfaktoren noch große Werte. Dies ist in Abbildung 4.12 durch eine Darstellung des atomaren Formfaktors von Eisen veranschaulicht. Dieser ist als Funktion des Streuvektorbetrags aufgetragen. Man sieht, dass für den maximalen Streuvektorbetrag für Cu-K α -Strahlung der atomare Formfaktor noch starke Beiträge zum Strukturfaktor liefert. Setzt man die nicht messbaren Strukturfaktoren zu 0, dann erhält man unphysikalischen Schwingungen (Gibbssches Phänomen) in der Ladungsträgerdichte. Die *Methode der Entropiemaximierung* (englisch *maximum entropy method*, MEM) sucht diejenige Ladungsträgerdichteverteilung, welche die maximale Entropie annimmt, unter der Nebenbedingung, dass sie zu den gemessenen Strukturfaktoren kompatibel ist. Eine sehr treffende Beschreibung wurde 1957 von Jaynes [144] gegeben,

Information theory provides a constructive criterion for setting up probability distributions on the basis of partial knowledge, and leads to a type of statistical inference which is called the maximum-entropy estimate. It is the

least biased estimate possible on the given information; i.e., it is maximally noncommittal with regard to missing information.

Die Shannon-Entropie mit A-Priori-Ladungsträgerdichte ρ^p ist definiert [145]:

$$S(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N_P}) = - \sum_j^{N_P} \rho_j \log \left(\frac{\rho_j}{\rho_j^p} \right) \quad (4.8)$$

Dabei ist N_P die Anzahl der Pixel und j der Pixelindex. Die gemessenen Stukturfaktoren werden durch die Nebenbedingung berücksichtigt:

$$C(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N_P}) = \frac{1}{N_f} \sum_{hkl}^{N_f} \frac{|F_{hkl} - F_{hkl}^M|}{\sigma_{hkl}^2} = 1 \quad (4.9)$$

Dabei ist F_{hkl}^M der gemessene Strukturfaktor, F_{hkl} der Strukturfaktor, welcher sich aus der Fouriertransformation der gegebenen Ladungsträgerdichte $(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N_P})$ ergibt und σ_{hkl} ist der Messfehler zum entsprechenden Strukturfaktor. Die Maximierung der Entropie unter der Nebenbedingung gelingt mit Hilfe des Lagrangemultiplikators λ . Es ist diejenige Ladungsträgerdichteverteilung gesucht, die die Gleichung

$$\nabla_{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N_P}} S = -\lambda \nabla_{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N_P}} C \quad (4.10)$$

erfüllt. Dies ist ein System aus N_P Gleichungen und für Kristallstrukturen nur iterativ lösbar. In dem in dieser Arbeit verwendeten Programm BayMEM [142, 146] wird dazu der Algorithmus von Sakata und Sato [147] verwendet, welcher auf Näherungen von Collins [148] aufbaut. Hier wird die Ladungsträgerdichte berechnet aus

$$\rho_j = \exp \left\{ \ln \rho_j^p + F_0 \lambda \sum_{hkl} \frac{F_{hkl} - F_{hkl}^M}{\sigma_{hkl}^2} \exp [-2\pi i \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j] \right\}. \quad (4.11)$$

Wobei \mathbf{r}_j der Ortsvektor zum j -ten Pixel ist und F_0 die Gesamtzahl der Elektronen der Einheitszelle. Bei der Iteration wird beim ersten Schritt die A-Priori-Ladungsträgerdichte in ρ_j^p eingesetzt und bei jedem weiteren Schritt die Lösung des vorherigen verwendet.

4.4 Berechnung transienter Ladungsträgerdichteverteilungen

Veranschaulichend kann man die Iteration der MEM wie folgt beschreiben. Zuerst wird die A-Priori-Ladungsträgerdichte festgelegt. Eine flache A-Priori-Ladungsträgerdichte,

$$\rho_1^p = \rho_2^p = \dots = \rho_{N_P}^p, \quad (4.12)$$

wird verwendet, wenn man keinerlei Kenntnisse über die Struktur vorliegen hat. Die A-Priori-Ladungsträgerdichte muss wie alle Ladungsträgerdichten die Normierungsbedingung erfüllen,

$$\sum_j^{N_p} \rho_j = \rho_g. \quad (4.13)$$

Durch Anpassen der A-Priori-Ladungsträgerdichte kann man Vorkenntnisse der untersuchten Struktur in die Iteration einfließen lassen. Nachdem die A-Priori-Ladungsträgerdichte festgelegt wurde, wird sie im ersten Iterationsschritt verwendet. Dazu werden ihre dazugehörigen Strukturfaktoren durch Fouriertransformation (Gleichung 1.17) berechnet. Die Ladungsträgerdichte des nächsten Schritts wird mit Gleichung 4.11 berechnet und daraufhin wieder die Strukturfaktoren berechnet. Die Iteration wird so lange fortgesetzt bis Gleichung 4.10 für die aktuelle Lösung erfüllt ist.

Man beachte, dass beim Sakata-Sato-Algorithmus schon beim zweiten Iterationsschritt die A-Priori-Ladungsträgerdichte nicht mehr vorkommt. Ein alternativer Algorithmus, MemSys5 [149], macht keinen Gebrauch dieser Vereinfachung, kommt jedoch nur zu unwesentlich genaueren Ergebnissen der Ladungsträgerdichte für simulierte Daten von Oxalsäure [142]. Da bei Verwendung des MemSys5 keine Strukturfaktor-Gruppen (siehe nächster Punkt) verwendet werden können, wurde in dieser Arbeit der Sakata-Sato-Algorithmus verwendet.

Bildung von Strukturfaktor-Gruppen

Ist von einer Gruppe von Strukturfaktoren nur die Summe der Beträge bekannt, dann kann diese Teilinformation in Form von Gruppen genutzt werden. Die Gruppenintensität ist definiert als [150, 151]

$$G = \sqrt{\sum_j^N \left(\frac{m_j}{\sum_j m_j} |F_j|^2 \right)}. \quad (4.14)$$

4 Transiente Elektronendichten in $[Fe(bpy)_3]^{2+}(PF_6^-)_2$ -Kristallen

Hier ist N die Anzahl von nicht äquivalenten Reflexen innerhalb der Gruppe, F_j ist der Strukturfaktor des Reflexes mit dem Index j und m_j dessen Multiplizität. Die Strukturfaktoren F_j sind unbekannt und können vom Algorithmus variiert werden, solange die Gruppenintensität innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Man beachte, dass auch Gruppen mit $N = 1$ erlaubt sind, welche für Strukturfaktoren mit unbekannter Phase verwendet werden können. Die Gruppen werden analog zu den Strukturfaktoren in den Gruppennebenbedingungen berücksichtigt.

$$C(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{N_p}) = \frac{1}{N_G} \sum_u^{N_G} \frac{|G_u - G_u^M|}{\sigma_{hkl}^2} = 1 \quad (4.15)$$

A-Priori-Ladungsträgerdichte und Nichtlinearitäten

Da die Ausgangsstruktur vor der Photoanregung bekannt ist, kann diese Information als A-Priori-Ladungsträgerdichte in die MEM-Iteration einfließen. Dies ist insbesondere wichtig, da bei Verwendung der Strukturfaktor-Gruppen der Algorithmus bei flacher A-Priori-Ladungsträgerdichte nicht konvergiert. Die Ladungsträgerdichte, die sich als Lösung der Iteration ergibt, weicht nur so stark von der Ausgangsstruktur ab, wie es die Nebenbedingungen (gemessene Strukturfaktoren) erfordern.

Bei Verwendung der nicht flachen A-Priori-Ladungsträgerdichte muss beachtet werden, dass sich der Algorithmus nichtlinear verhält, wenn die Änderungen der Strukturfaktoren ähnlich groß wie die Fehler sind. Dies liegt daran, dass die Iteration sofort stoppt, wenn die gemessenen Strukturfaktoren innerhalb der Fehlergrenzen reproduziert wurden. Um die Nichtlinearitäten zu vermeiden, wurden vor der Verwendung der MEM-Prozedur lediglich 8 Strukturfaktorwerte benachbarter Verzögerungszeiten gemittelt. Dadurch betrug das Rauschen für die stärksten Reflexe etwa 10 %. Dieser Wert ist deutlich größer als die Fehler $\sigma_{hkl} \approx 10^{-2} F_{hkl}$. Nach Anwendung der MEM wurden die Ergebnisse erneut gemittelt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern und um die Statistik der Ergebnisse zu ermitteln. Da auch bei großen Änderungen der Strukturfaktoren Nichtlinearitäten der MEM-Prozedur zu erwarten sind, wurde überprüft ob unabhängig von der Reihenfolge, Mitteln-MEM oder MEM-Mitteln, die Ergebnisse gleich sind.

Für die Ladungsträgerdichteänderung wurden besonders scharfe räumliche Strukturen gefunden, wenn die nicht flache A-Priori-Ladungsträgerdichte verwendet wurde. Da diese

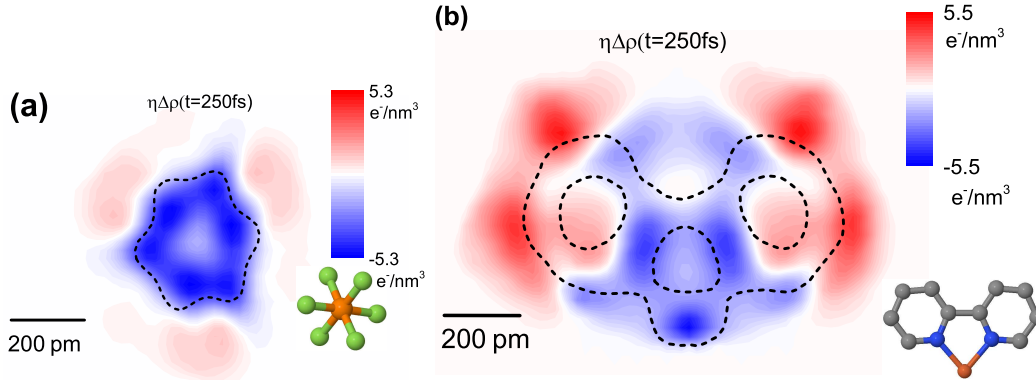


Abbildung 4.13: Projektionen der Ladungsträgerdichte-Änderung an der PF₆- und der bpy-Position.

Strukturen schärfer waren als die theoretisch erreichbare räumliche Auflösung von 20 pm (siehe Gleichung 2.1), musste die räumliche Auflösung der A-Priori-Ladungsträgerdichte reduziert werden. Dazu wurde eine MEM-Analyse der Strukturfaktoren bis zum maximalen Streuvektor des zeitaufgelösten Experiments gemacht. Die Strukturfaktoren wurden mit einer Gauß-Verteilung multipliziert⁴, deren Maximum beim Streuvektorbetrag $q = 0$ liegt und deren Halbwertsbreite gleich unserem maximalen Streuvektorbetrag ist. Das Ergebnis der MEM-Analyse mit diesen modifizierten Strukturfaktoren ergab die gesuchte A-Priori-Ladungsträgerdichte. In Gleichung 4.4 wurden die gleichen Strukturfaktoren wie für die die A-Priori-Ladungsträgerdichte verwendet und die Änderungen mit der gleichen Gauß-Verteilung multipliziert.

4.5 Elektronendichteverteilungen

Im Folgenden wird die MEM verwendet, um die transiente Ladungsträgerdichte aus den gemessenen Strukturfaktoränderungen zu bestimmen. Dabei wird die stationäre Struktur als A-Priori-Ladungsträgerdichte verwendet. Können Reflexe von nicht-äquivalenten Gitterebenen nicht getrennt werden (in Abbildung 4.10 (a) mit * markiert), so werden die dazugehörigen Strukturfaktoren zu einer Gruppe G zusammengefasst (vergl. Abschnitt 4.4.3).

Um das Ergebnis der MEM-Analyse zu veranschaulichen, werden in Abbildung 4.13

⁴Entspricht Faltung der Ladungsträgerdichte im Ortsraum.

zwei Projektionen dargestellt. Sie zeigen die Änderung der Ladungsträgerdichte an der Position der Hexafluorphosphat-Gegenionen (Abbildung 4.13 (a)) und der Bipyridin-Moleküle (Abbildung 4.13 (b)). Dazu wurden alle Schnitte über die gesamte Tiefe der Moleküle aufsummiert. Die gestrichelten Linien zeigen Konturlinien der stationären Struktur, diese deuten die Positionen der Moleküle vor der Photoanregung an. Auf dem Hexafluorphosphat und auf dem Eisen ist eine deutliche Abnahme der Ladungsträgerdichte zu erkennen. Ladungszunahmen werden auf den Pyridinen beobachtet. Die Ladungsänderungen werden durch Verschiebungen der Atome überlagert. Insbesondere auf den Pyridinen sind diese deutlich zu erkennen. Auch um Hexafluorphosphat ist eine Ladungszunahme zu erkennen, was darauf hindeutet, dass sich das Molekül vergrößert beziehungsweise Schwingungen vollzieht⁵.

Um die Phänomene des Ladungstransfers und der Atomverschiebung zu unterscheiden und um quantitative Aussagen über diese treffen zu können, wird eine genaue Analyse der Ladungsträgerdichteverteilung durchgeführt. Dazu muss die Ladung innerhalb der Einheitszelle den einzelnen Atomen zugeordnet werden. Die Einheitszelle wird in ein Volumen mit $48 \times 48 \times 96$ Voxel unterteilt. Zu jedem Voxel wird das nächstgelegene Atom bestimmt und diesem eindeutig zugeordnet. Um der begrenzten räumlichen Auflösung unseres Experiments gerecht zu werden, wurden die Wasserstoff-Atome bei dieser Zuordnung vernachlässigt, wodurch deren Voxel und damit deren Ladung unter den anderen Atomen aufgeteilt werden. Außerdem wurden die Atome eines Pyridins und eines Hexafluorphosphat zu einer Einheit zusammengefügt. Es ergeben sich insgesamt 16 *Boxen*, 2 für Eisen, 4 für Hexafluorphosphat und 12 für Pyridin. Die Ladung eines gewählten Moleküls wird berechnet, indem die Ladungsträgerdichte jedes Voxels mit 1 multipliziert wird, wenn der entsprechende Voxel zu dem gewählten Molekül gehört, bzw. mit 0, wenn der Voxel nicht zum Molekül gehört. Die Gesamtladung dieser *maskierten* Ladungsträgerdichte wird aufintegriert und ergibt die Ladung des gewählten Moleküls. In Abbildung 4.14 ist die transiente Ladung für Eisen (a), Pyridin (b) und Hexafluorphosphat (c) über der Zeitverzögerung aufgetragen. Summiert man die Ladungen der drei Einheiten, unter Beachtung der Häufigkeiten, erhält man wie erwartet 820 Elementarladungen pro Einheitszelle. Alle drei Transienten zeigen ein stufenförmiges Ansteigen

⁵Diese äußern sich in der Ladungsträgerdichte durch Delokalisierung der Atome, da die Röntgenbeugung die gemittelte Dichte misst.

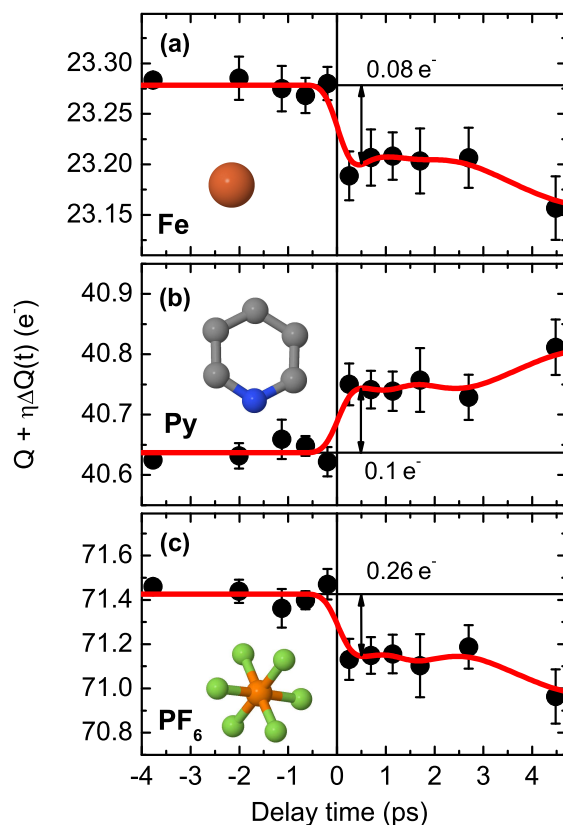


Abbildung 4.14: Änderung der Ladung nach der Photoanregung auf den Eisen- (a) Pyridin- (b) und Hexafluorphosphat-Einheiten (c). Die roten Linien verdeutlichen den Verlauf der Datenpunkte.

beziehungsweise Abfallen der Ladung in ~ 250 fs. Die größte Änderung der Ladung wird auf dem Hexafluorphosphat beobachtet. Diese Beobachtung wurde vorerst nicht erwartet, da aus dem Absorptionsspektrum in Abbildung 4.8 geschlossen werden kann, dass durch die Photoanregung ausschließlich der MLCT-Übergang und damit das $Fe(bpy)_3$ angeregt wird.

Um die Position eines gewählten Moleküls zu bestimmen, wurde die Ladungsträgerdichte mit der zum entsprechenden Molekül gehörenden Box maskiert und die Position des Ladungsträgerschwerpunkts berechnet. Die Molekülpositionen wurden verwendet, um entsprechende Molekülabstände zu bestimmen. In Abbildung 4.15 und 4.16 sind die Abstände über der Zeitverzögerung dargestellt. Es werden im Wesentlichen stufenförmige Zunahmen der Abstände beobachtet. Die größten Zunahmen sind beim Eisen-Pyridin-

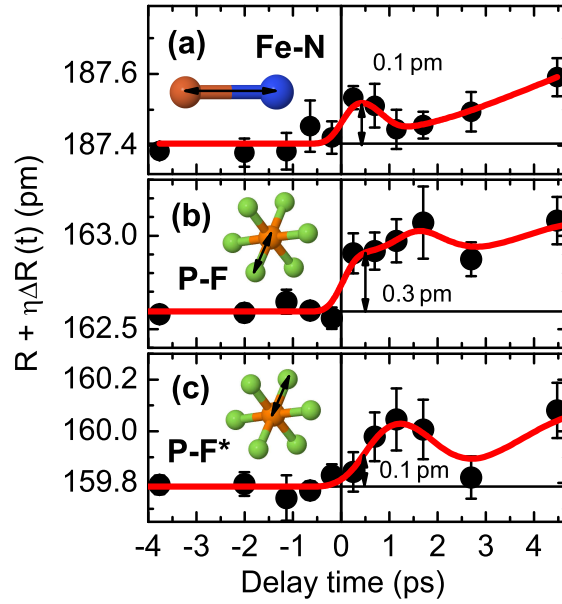


Abbildung 4.15: Änderung der Bindungsabstände nach der Photoanregung von Eisen-Stickstoff (a) und Phosphor-Fluor (b, c), von dem es zwei nicht äquivalente Abstände gibt. Die roten Linien verdeutlichen den Verlauf der Datenpunkte.

Abstand und beim Pyridin-Pyridin-Abstand zu finden. Die Werte bei 250 fs betragen 0,7 pm und 1,6 pm. Die Änderung des Eisen-Stickstoff-Abstandes erscheint mit 0,1 pm etwas gering, im Vergleich zum Eisen-Pyridin-Abstand. Der Wert ist durch die begrenzte räumliche Auflösung verfälscht. Je dichter zwei Atome/Moleküle einander sind desto schwieriger ist die Bestimmung des Ladungsaustausches und des Abstandes. Insbesondere wird die Unterscheidung der beiden immer schwieriger. Nimmt man an, dass sich das Pyridin-Molekül nicht verformt, dann kann man die Änderung des Eisen-Stickstoff-Abstand gleich der Änderung des Eisen-Pyridin-Abstandes setzen.

4.6 Interpretation

Die Photoanregung erfolgt durch Zweiphotonenabsorption bei $2 \times 1,55 \text{ eV} = 3,1 \text{ eV}$. Dadurch werden die Zustände $^1,^3\text{MLCT}$ (Metall-Zu-Ligand-Ladungstransfer) angeregt [130, 152]. Nimmt man an, dass die Energie des Laserimpulses vollständig absorbiert

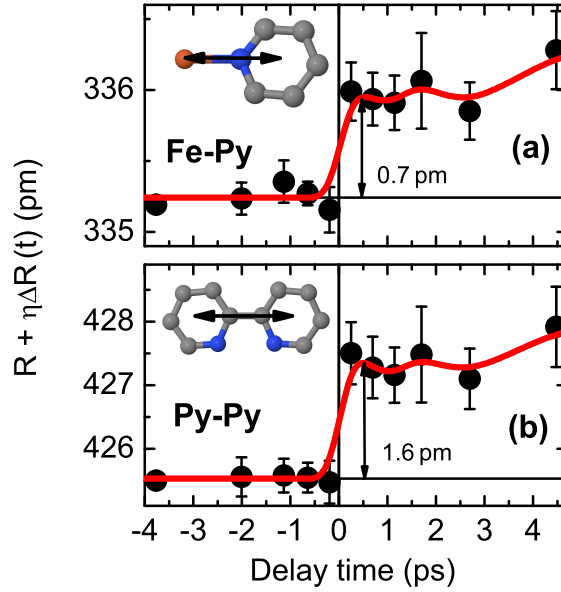


Abbildung 4.16: Änderung der Bindungsabstände nach der Photoanregung von Eisen-Pyridine (a) und Pyridine-Pyridine (b). Die roten Linien verdeutlichen den Verlauf der Datenpunkte.

wird, lässt sich eine obere Grenze für das Anregungsverhältnis bestimmen,

$$\chi = \frac{8 \cdot 10^6}{1 \cdot 10^9} = 8 \cdot 10^{-3}. \quad (4.16)$$

Im Zähler steht die Anzahl der Eisen(II)-Tris-Bipyridin-Moleküle pro Kubikmikrometer und im Nenner die Anzahl der Zweiphotonenpaare pro Kubikmikrometer. Wenn wir unseren Messwert für die Bindungslängenänderung zwischen zwei Pyridinen durch das Anregungsverhältnis dividieren, erhalten wir $\Delta R = 200$ pm. Dieser Wert entspricht 50 % der absoluten Bindungslänge und ist nicht sehr realistisch. Auf der anderen Seite kann der Ladungstransfer auf dem Hexafluorophosphat pro angeregtem Molekül berechnet werden, hier erhalten wir $\Delta q_{\text{PF}_6} = 33 e$. Auch dieser Wert ist sehr unrealistisch, da eine Ionisierung des Hexafluorophosphats über die Valenzelektronen hinaus ausgeschlossen werden kann. Daraus geschlossen werden, dass mehrere molekulare Einheiten pro angeregtem Eisen-Trisbipyridin-Molekül zum Ladungstransfer und zur Änderung der Bindungslänge beitragen. Das heißt, dass eine kleine Störung der Ausgangsstruktur eine Umverteilung der Ladung und Atompositionen in vielen Einheitszellen bewirkt. Solch kooperative Ef-

4 Transiente Elektronendichten in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ -Kristallen

fekte in Kristallen von Spin-Übergangs-Komplexen wurden schon von anderen Autoren beobachtet [153–155]. In Abbildung 4.17 ist die Umverteilung der Ladungsträgerdichte veranschaulicht. Abbildung 4.17 (a) zeigt ein Szenario bei dem die Ladungsverschiebung nur auf dem primär angeregten Molekül stattfindet. Abbildung 4.17 (b) zeigt den Fall bei dem der Ladungstransfer auch auf benachbarten Einheiten des primär angeregten Moleküls stattfindet.

Im Folgenden werden qualitative Simulationen des kooperativen Ladungstransfers vorgestellt. In einem isolierten Molekül hängt die Verteilung der Valenzelektronen auf die Bindungspartner nur von den Elektronenaffinitäten beziehungsweise den Ionisierungsenergien ab. In einem ionischen Kristall wird die Ladungsverteilung außerdem durch die Madelungenergie⁶ E_m beeinflusst [38]. Diese hängt linear von der Madelungkonstante α und dem reziproken Abstand $1/R$ der Ionen ab und quadratisch von der Ionenladung q , $E_m = -\alpha q^2/R$. Um die Madelungenergie zu minimieren, müsste man die Atome komplett ionisieren. Dies ist jedoch nur soweit möglich wie die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität durch die Zunahme der Madelungenergie kompensiert wird. Um kontinuierliche Werte der Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten zu bestimmen, werden die Einheiten Eisen, Bipyridin und Hexafluorophosphat als nichtlineare Kondensatoren mit Energien $E_i(q)$ behandelt [156], deren Werte durch Polynome

$$E_i(q_i) = aq_i^4 + bq_i^2 + cq_i \quad (4.17)$$

interpoliert werden. Hier werden die Moleküle durch den Index i durchnummeriert. Für Pyridin und Hexafluorophosphat existieren nur theoretische beziehungsweise nur eine unzureichende Anzahl von Werten⁷. Daher können für diese nur qualitative beziehungsweise ungefähre Lösungen für $E_i(q)$ gefunden werden. Für eine Überzelle aus vielen Einheitszellen wird die Gesamtenergie berechnet,

$$E_G(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_{i=1}^n E_i(q_i) + E_m(q_1, q_2, \dots, q_n). \quad (4.18)$$

Die Werte der Gesamtenergie sind in Abbildung 4.18 über den Ladungen für Bipyridin

⁶Dies ist die elektrostatische Energie des Kristall pro Ionenpaar.

⁷Zum Beispiel ist ein neutrales oder positiv geladenes Hexafluorophosphat nicht stabil, daher können die dazugehörige Energien nicht gemessen werden.

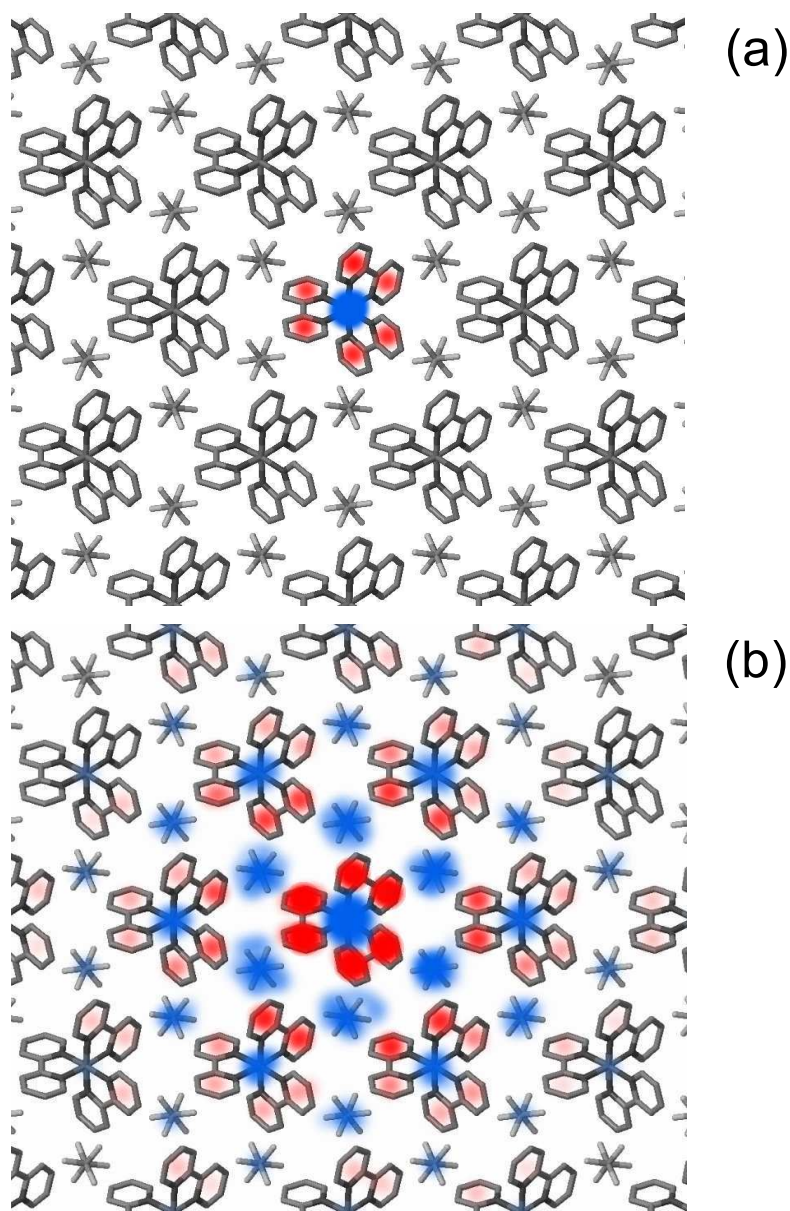


Abbildung 4.17: Qualitative Veranschaulichung des angeregten Zustands, wobei beide Realisierungen (a,b) zu den gemessenen Röntgenintensitätsänderungen kompatibel sind. (a) Der Ladungsträgertransfer (blau - Elektronenzunahme, rot - Elektronenabnahme) ist auf dem primär angeregten Molekül lokalisiert. (b) Ausgehend von dem primär angeregten Molekül finden Ladungsträgertransfers auf vielen (ca. 30) Nachbarmolekülen statt.

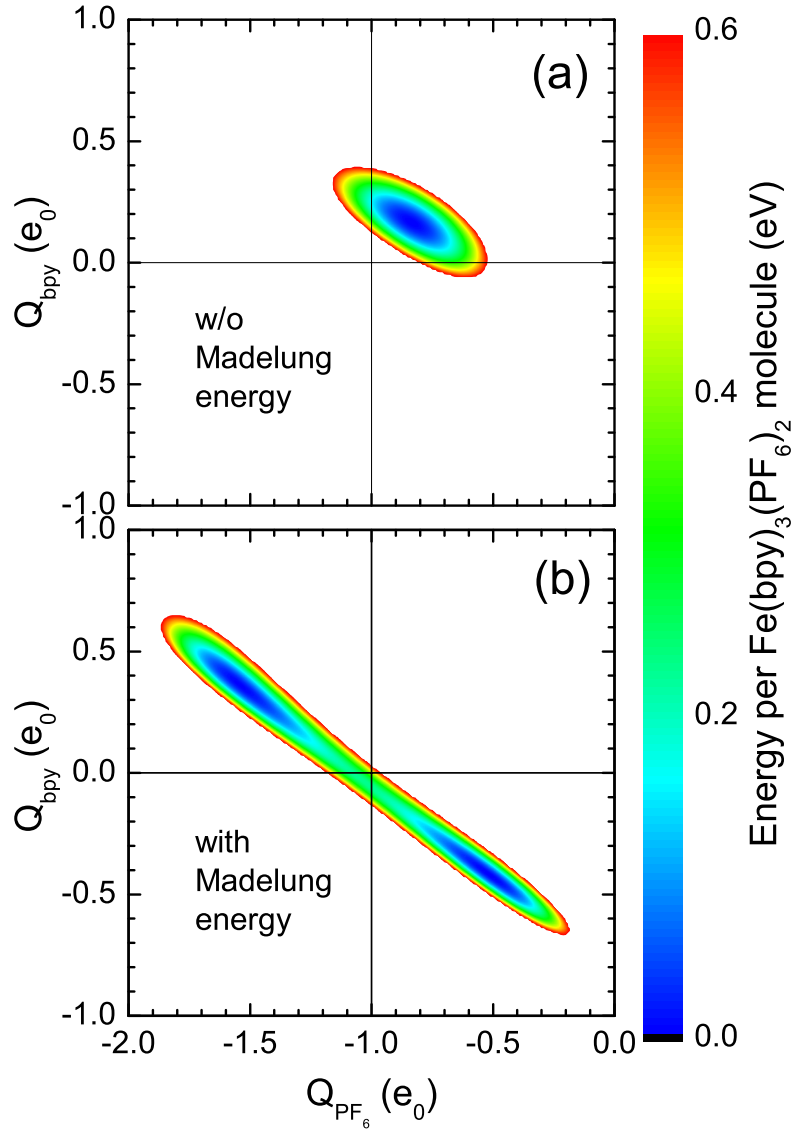


Abbildung 4.18: Elektrostatistische Gesamtenergie laut Gleichung 4.18 für eine Supercelle, bestehend aus vielen Einheitszellen. Die Energie ist aufgetragen über der Ladung eines Bipyridin- und eines Hexafluorophosphat-Moleküls, die Ladung des Eisen ergibt sich aus der Bedingung der Ladungserhaltung. (a) Die Madelungenergie ist durch große Ionenabstände unwesentlich. (b) Bei Ionenabständen der stationären Kristallstruktur führt die Kombination aus Madelungenergie und Elektronenaffinität/Ionisierungsenergie zu zwei Energieminima (vgl. Text).

und Hexafluorophosphat aufgetragen. Der Grundzustand befindet sich beim Minimum der Gesamtenergie, unter der Nebenbedingung, dass die Gesamtladung $\sum_j q_j$ verschwindet. Zuerst wird der Abstand zwischen den Einheiten sehr groß gewählt, dadurch wird der Beitrag der Madelungenergie zur Gesamtenergie vernachlässigbar klein. Wie weiter oben beschrieben, sind nicht alle Parameter in Gleichung 4.17 genau bestimmbar. Die unbekannten Parameter werden so eingestellt, dass bei minimierter Gesamtenergie die Ionisierung im Grundzustand möglichst genau reproduziert wird. Wir erhalten im Energieminimum für die Ladungen, siehe Abbildung 4.18 (a), auf Eisen $q_{\text{Fe}} = +1,0$, für Bipyridin $q_{\text{bpy}} = +0,2$ und für Hexafluorophosphat $q_{\text{PF}_6} = -0,8$, wobei sich $q_{\text{Fe}} = -3q_{\text{bpy}} - 2q_{\text{PF}_6}$ aus der Ladungsneutralität ergibt. Nun werden die Abstände auf die kristalline Struktur eingestellt (siehe Anhang) und dort fixiert. Daraufhin sind in der Darstellung der Gesamtenergie in Abbildung 4.18 (b) deutlich zwei Minima zu erkennen. Ein lokales bei $q_{\text{Fe}} = +2,2$, $q_{\text{bpy}} = -0,4$ und $q_{\text{PF}_6} = -0,5$, sowie ein globales bei $q_{\text{Fe}} = +1,8$, für $q_{\text{bpy}} = +0,4$ und für $q_{\text{PF}_6} = -1,5$.

Im Folgenden wird die Photoanregung simuliert, indem eine geringe Störung der Ladungsträgerdichte hervorgerufen wird. Dazu wurde der Betrag der Krümmung der Ionisierungsenergie (*chemische Härte* [157]) von einem Eisen der Überzelle, durch anpassen der Parameter in Gleichung 4.17, vermindert⁸. Für diese Situation wurde die Gesamtenergie neu berechnet. Das Ergebnis ist fast identisch, jedoch liegt nun das globale Minimum bei dem vorherigen lokalen Minimum der Gesamtenergie. Dies entspricht einer Änderung der Ladungen von $\Delta q_{\text{Fe}} = -0,4$, für $\Delta q_{\text{bpy}} = +0,8$ und für $\Delta q_{\text{PF}_6} = -1,0$. Auch wenn diese Analyse wegen der fehlenden Ionisierungsenergien qualitativ ist, die experimentellen Werte werden sehr gut reproduziert. Ebenfalls wird der kooperative Charakter der Anregung wiedergegeben.

Die hier präsentierten Auswertungen der Daten und deren Simulation ermöglichen zusammen mit der Literatur [136] folgende Schlussfolgerungen. Die Anregung durch zwei Photonen mit einer Gesamtenergie von 3,1 eV führt zur Bevölkung der ^{1,3}MLCT-Zustände⁹. Diese primäre Anregung ist innerhalb der Messgenauigkeit wie erwartet nicht

⁸Diese Implementierung der Photoanregung lässt sich dadurch motivieren, dass ein elektronisch angeregtes System leichter zu ionisieren ist.

⁹Im Lösungsmittel wurde diese Anregung bestätigt [136]. Da das Absorptionsspektrum im Festkörper identisch ist, siehe Abbildung 4.8, wird angenommen, dass hier die primäre Anregung gleich ist.

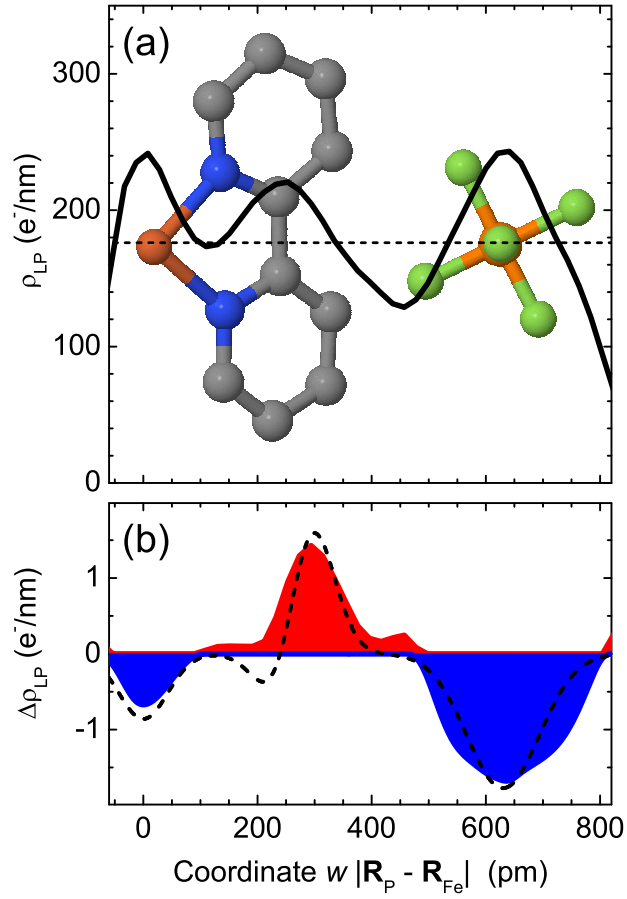


Abbildung 4.19: Veranschaulichung der Ladungsträgerdichteänderung zwischen Eisen, Bipyridin und Hexafluorophosphat. Gezeigt ist die eindimensionale Projektion auf die Verbindungsline zwischen Eisen und Phosphor ($\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_{Fe}$), die stationäre Ladungsträgerdichte (a) durch die schwarze Linie und deren Änderung 250 fs nach der Photoanregung (b) durch die blaue (Elektronenabnahme) und rote (Elektronenabnahme) Fläche. Die gestrichelte Linie (b) zeigt die Vorhersage des Models (siehe Text).

in der Ladungsträgerdichteänderung nachweisbar (Abbildung 4.14). Denn eine grobe Schätzung ergibt, die relative Änderung der Bragg-Reflektivität ist gleich der relativen Änderung des Strukturfaktors, und dessen Änderung ist gleich der relativen Änderung der Ladung,

$$\Delta I/I_0 = \Delta F/F_0 = \Delta\rho/\rho_0 = \chi \cdot (1\,e/26\,e) = 3 \times 10^{-4}. \quad (4.19)$$

Dieser Wert liegt deutlich unter der Messgenauigkeit unseres Experiments¹⁰. Beobachtet werden kann jedoch der sekundäre Ladungstransfer. Dieser ist in Abbildung 4.19 durch eine Projektion der Ladungsträgerdichteänderung auf die Verbindungslinie zwischen Eisen und Phosphor grafisch zusammengefasst.

In Worten kann der kooperative Ladungstransfer wie folgt beschrieben werden. Die Überführung eines Elektrons in einen angeregten Zustand bewirkt eine Änderung des umgebenden elektrischen Feldes und damit eine Änderung der Elektronenaffinität/Ionisierungsenergie der Nachbarmoleküle. Das Minimum der Gesamtenergie von Ionisierungsenergie und Madelungenergie verschiebt sich in einer großen Umgebung mit mehr als 30 molekularen Einheiten. Die Ladungen auf den Bindungspartnern können sich innerhalb unserer Zeitauflösung auf dieses neue Minimum ausrichten. Als Folge beobachten wir eine Abnahme der Elektronenladung auf den Eisen-Atomen ($0,08\,e/\text{Atom}$) und auf den Hexafluorophosphat-Molekülen ($0,26\,e/\text{Molekül}$) und eine Zunahme auf den Pyridin-Molekülen ($0,10\,e/\text{Molekül}$). Unter Beachtung der Häufigkeiten der Einheiten pro Molekül (1 Eisen-Atom, 6 Pyridine und 2 Hexafluorophosphate) lässt sich der Netto-Ladungstransfer vom Hexafluorophosphat zum Eisen-Trisbipyridin berechnen,

$$6 \times 0,10\,e + 1 \times (-0,08\,e) = -2 \times (-0,26\,e) = 0,52\,e. \quad (4.20)$$

Dieser Ladungstransfer konnte in dieser Arbeit zum ersten Mal in einem Eisen-Komplex beobachtet werden. Der Ladungstransfer lässt sich nicht in Experimenten beobachten, die an Eisen-Komplexen in Lösungsmitteln durchgeführt werden. Hier sind Anion und Kation weit voneinander getrennt und Änderungen des elektrischen Feldes vom Anion

¹⁰Da die Änderung der Bindungslänge eine Verschiebung der kompletten Atome bewirkt, konnte diese auch bei der geringen Anregungsdichte beobachtet werden.

4 Transiente Elektronendichten in $[Fe(bpy)_3]^{2+}(PF_6^-)_2$ -Kristallen

oder Kation werden durch die umgebenden Lösungsmittelmoleküle abgeschirmt. Der Ladungstransfer kann demnach ausschließlich im Festkörper beobachtet werden, wo Anion und Kation sehr dicht beieinander liegen. Hier kann die Änderung der elektronischen Konfiguration eines Eisen-Trisbipyridin-Moleküls den Gleichgewichtszustand der Moleküle in einer großen Umgebung beeinflussen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Messung transienter Intensitäten einer Vielzahl von Bragg-Reflexen nach der Photoanregung mit ultrakurzen Laserimpulsen ermöglichte zum ersten Mal die Bestimmung von Ladungsträgerdichteverteilung mit Femtosekunden-Zeitauflösung und Sub-Angström-Ortsauflösung. Dieser wichtige Durchbruch ermöglicht die Bestimmung von Atompositionen und -ladungen auf der für Kernbewegungen relevanten Zeitskala von 100 fs.¹

In Eisen(II)-Komplexen konnten mit der Femtosekunden-Pulverbeugung kooperative Ladungstransfers und Atombewegungen aufgelöst werden. Dazu wurde die Änderung der Reflektivität von 19 Bragg-Reflexen, nach der Photoanregung durch Laserimpulse mit 800 nm Wellenlänge, mit der Pulvermethode gemessen. Es konnte ein bisher unbekannter Ladungstransfer vom PF₆-Anion zum Bipyridin-Liganden beobachtet werden. Der Ladungstransfer ist über mindestens 30 molekulare Einheiten delokalisiert und wird durch langreichweitige Coulombwechselwirkung der direkt angeregten Komplexe mit ihrer Umgebung hervorgerufen.

Die Rotationsmethode, die wichtigste Methode in der stationären Röntgenbeugung, wurde in Kapitel 3 zur Verwendung in der Femtosekunden-Röntgenbeugung eingeführt. In einem Demonstrationsexperiment an monokristallinen Bismutproben wurden zum ersten Mal eine Vielzahl von Reflexen quasi gleichzeitig gemessen. Die in der Literatur vorhandenen Daten konnten durch dieses Experiment sehr gut reproduziert werden.

¹In der Literatur spricht man vom *molecular movie*.

Ausblick

Die Ultrakurzzeitspektroskopie wurde um eine wichtige Methode erweitert. Die Möglichkeit transiente Ladungsträgerdichten zu bestimmen bietet eine Vielzahl neuer Möglichkeiten. Mit den vorgestellten Methoden könnten die Atom- und Elektronenbewegungen bei photoinduzierten Phasenübergängen beobachtet werden. Dadurch ist die Ergründung der beiden Schlüsselkonzepte, die *versteckte Multistabilität des Grundzustandes* und die Vermehrung der angeregten Zustände [158], möglich. Zum Beispiel findet man einen photoinduzierten Übergang von der paraelektrischen zur ferroelektrischen Phase in TTF-CA-Kristallen [159]. In Röntgenbeugungsexperimenten mit 100 ps Zeitauflösung konnten nach der Auslösung des Phasenübergangs Intensitätsänderungen der Bragg-Reflexe um bis zu 80 % beobachtet werden [111]. Messungen der IR-Reflektivität zeigen, dass bereits wenige Pikosekunden nach der Photoanregung Änderungen der Struktur auftreten [160]. Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden, wäre eine Auflösung dieser transienten Struktur möglich.

Die Ursache für den thermischen Übergang von der paraelektrischen zur ferroelektrischen Phase in Ammoniumsulfat wirft immer noch viele Fragen auf [161], obwohl der Phasenübergang in vielen Arbeiten untersucht wurde. Bisher unveröffentlichte Femtosekunden-Röntgenbeugungsexperimente an ferroelektrischen Ammoniumsulfat (210 K) haben Intensitätsänderungen der Bragg-Reflexe von über 5 % gezeigt. Die dazugehörigen Änderungen der Ladungsträgerdichte könnten wichtige Informationen über die Mechanismen des Phasenübergangs liefern. Die bisher gemessenen Daten von sequentiell gemessenen Bragg-Reflexen reichen für eine Rekonstruktion der Ladungsträgerdichte nicht aus. Eine Wiederholung der Messung mit der Rotationsmethode würde genügend Daten liefern, um die Rekonstruktion durchzuführen.

Anhang

Crystallographic Information File von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$

Hier werden kristallografische Details über die $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ -Proben in Form einer CIF angegeben. CIF bedeutet *Crystallographic Information File* und ist ein Standard der *International Union of Crystallography* zum Austausch von Kristallografischen Daten [162, 163]. Der Inhalt der Datei ist auf den folgenden Seite abgedruckt. Am rechten Rand sind rot markierte Kommentare hinzugefügt, diese liefern eine kurze Beschreibungen zu den jeweiligen Parametern [164].

```
data_CSD_CIF_NUZKOI01                                %Kopf und Name des CIF-
                                                         %Blocks
__audit_creation_date 2001-03-23                      %Erstellungsdatum
__audit_creation_method CSD-ConQuest-V1              %Erstellungsmethode/Pro-
                                                         %gramm des CIF-Blocks
__database_code_CSD NUZKOI01                          %Datenbankkodierung nach
                                                         %Cambridge Structural
                                                         %Database
__database_code_depnum_ccdc_archive 'CCDC 101674'
__chemical_formula_sum 'C30 H24 F12 Fe1 N6 P2'       %Chemische Summen-
                                                         %formel der Struktur
__chemical_formula_moiety;                             %Formel mit funktionellen
C30 H24 Fe1 N6 2+,2(F6 P1 1-);                       %Gruppen
__journal_codен_Cambridge 1078                       %Informationen zur
__journal_year 2000                                   %verwendeten Zeitschrift
__journal_name_full 'Private Communication '
loop_                                                  %Autorenliste
__publ_author_name
"J. Breu "
"H. Domel "
"A. Stoll "
__chemical_name_systematic;                          %Strukturname nach IUPAC
```

Anhang

```

tris(2,2'-Bipyridyl)-iron(ii) bis(hexafluorophosphate);

_cell_volume      1605.348                      %Volumen der Einheitszelle
                                                    %in Kubikangstrom
_exptl_crystal_colour 'dark red'                %Farbe der Probe
_exptl_crystal_density_diffn 1.685              %Dichte in Gramm/
                                                    %Kubikcentimeter
_exptl_special_details;                          %Details und Kommentare
                                                    %zum Experiment

beta polymorph
isomorphous with the ruthenium analogue
For related structures see Eur.J.Inorg.Chem., ,
2000,2401-2408. [BPYRUF],[WOISAZ] and [WOISON];
_exptl_crystal_description 'hexagonal prism' %Reinheit und
                                                    %Beschaffenheit der Probe
_diffn_ambient_temperature ?                    %Temperatur
_diffn_special_details;                         %Details zur Intensitäts-
                                                    %messung
The study was carried out at room
temperature, in the range 283-303K;
#These two values have been output from a single CSD field.
_refine_ls_R_factor_gt 0.0413                  %Residualfaktor
_refine_ls_wR_factor_gt 0.0413                 %Gewichteter Residualfak-
                                                    %tor
_symmetry_cell_setting hexagonal               %Verwendete Einheitszelle
_symmetry_space_group_name_H-M 'P -3 c 1' %Raumgruppe
_symmetry_Int_Tables_number 165                %Nummer der Raumgruppe
loop_                                           %Liste der äquivalenten
_symmetry_equiv_pos_site_id                   %Positionen und deren Be-
_symmetry_equiv_pos_as_xyz                    %zeichner
1 x,y,z
2 -y,x-y,z
3 -x+y,-x,z
4 y,x,1/2-z
5 -x+y,y,1/2+z
6 x,x-y,1/2+z
7 -x,-y,-z
8 y,-x+y,-z
9 x-y,x,-z
10 -y,-x,-1/2+z
11 x-y,-y,-1/2-z
12 -x,-x+y,-1/2-z
_cell_length_a 10.6066(6)                      %Längen der Kristallachsen
_cell_length_b 10.6066(6)
_cell_length_c 16.4773(10)

```

```

_cell_angle_alpha 90                                %Winkel der Kristallachsen
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 120
_cell_formula_units_Z 2                             %Anzahl der Formeleinheiten in einer Zelle

loop_                                                 %Liste der Bindungsradien
_atom_type_symbol                                    %der jeweiligen Elemente
_atom_type_radius_bond                               %in Angstrom
C 0.68
H 0.23
F 0.64
Fe 1.34
N 0.68
P 1.05
loop_                                                 %Liste der Atomposition
_atom_site_label                                     %in Relativkoordinaten
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
Fe1 Fe 0.00000 0.00000 0.25000
N1 N 0.1809(2) 0.0989(2) 0.18672(12)
C1 C 0.2791(2) 0.2342(3) 0.21294(15)
C2 C 0.4061(3) 0.3211(3) 0.17130(19)
C3 C 0.4352(3) 0.2689(4) 0.1022(2)
C4 C 0.3398(3) 0.1301(4) 0.0775(2)
C5 C 0.2151(3) 0.0484(3) 0.12092(17)
P1 P 0.33333 0.66667 0.12671(8)
F1 F 0.3530(4) 0.5561(4) 0.07127(18)
F2 F 0.2217(3) 0.5389(3) 0.18026(17)
H1 H 0.47130 0.41420 0.18990
H2 H 0.51900 0.32730 0.07230
H3 H 0.35960 0.09160 0.03170
H4 H 0.15130 -0.04630 0.10400
C1C C 0.2342(2) 0.2791(3) 0.28706(15)
N1C N 0.0989(2) 0.1809(2) 0.31328(12)
N1A N -0.0989(2) 0.0820(2) 0.18672(12)
C1A C -0.2342(2) 0.0449(3) 0.21294(15)
C1K C -0.2791(2) -0.0449(3) 0.28706(15)
N1K N -0.1809(2) -0.0820(2) 0.31328(12)
N1B N -0.0820(2) -0.1809(2) 0.18672(12)
C1B C -0.0449(2) -0.2791(3) 0.21294(15)
C1J C 0.0449(2) -0.2342(3) 0.28706(15)

```

Anhang

N1J	N	0.0820(2)	-0.0989(2)	0.31328(12)
C5J	C	0.1667(3)	-0.0484(3)	0.37908(17)
C4J	C	0.2097(3)	-0.1301(4)	0.4225(2)
C3J	C	0.1663(3)	-0.2689(4)	0.3978(2)
C2J	C	0.0850(3)	-0.3211(3)	0.32870(19)
H1J	H	0.05710	-0.41420	0.31010
H2J	H	0.19170	-0.32730	0.42770
H3J	H	0.26800	-0.09160	0.46830
H4J	H	0.19760	0.04630	0.39600
C2B	C	-0.0850(3)	-0.4061(3)	0.17130(19)
C3B	C	-0.1663(3)	-0.4352(4)	0.1022(2)
C4B	C	-0.2097(3)	-0.3398(4)	0.0775(2)
C5B	C	-0.1667(3)	-0.2151(3)	0.12092(17)
H4B	H	-0.19760	-0.15130	0.10400
H3B	H	-0.26800	-0.35960	0.03170
H2B	H	-0.19170	-0.51900	0.07230
H1B	H	-0.05710	-0.47130	0.18990
C5K	C	-0.2151(3)	-0.1667(3)	0.37908(17)
C4K	C	-0.3398(3)	-0.2097(4)	0.4225(2)
C3K	C	-0.4352(3)	-0.1663(4)	0.3978(2)
C2K	C	-0.4061(3)	-0.0850(3)	0.32870(19)
H1K	H	-0.47130	-0.05710	0.31010
H2K	H	-0.51900	-0.19170	0.42770
H3K	H	-0.35960	-0.26800	0.46830
H4K	H	-0.15130	-0.19760	0.39600
C2A	C	-0.3211(3)	0.0850(3)	0.17130(19)
C3A	C	-0.2689(3)	0.1663(4)	0.1022(2)
C4A	C	-0.1301(3)	0.2097(4)	0.0775(2)
C5A	C	-0.0484(3)	0.1667(3)	0.12092(17)
H4A	H	0.04630	0.19760	0.10400
H3A	H	-0.09160	0.26800	0.03170
H2A	H	-0.32730	0.19170	0.07230
H1A	H	-0.41420	0.05710	0.18990
C5C	C	0.0484(3)	0.2151(3)	0.37908(17)
C4C	C	0.1301(3)	0.3398(4)	0.4225(2)
C3C	C	0.2689(3)	0.4352(4)	0.3978(2)
C2C	C	0.3211(3)	0.4061(3)	0.32870(19)
H1C	H	0.41420	0.47130	0.31010
H2C	H	0.32730	0.51900	0.42770
H3C	H	0.09160	0.35960	0.46830
H4C	H	-0.04630	0.15130	0.39600
F1A	F	0.4439(4)	0.7969(4)	0.07127(18)
F1B	F	0.2031(4)	0.6470(4)	0.07127(18)
F2A	F	0.4611(3)	0.6828(3)	0.18026(17)

F2B F 0.3172(3) 0.7783(3) 0.18026(17)

#END

%Ende des CIF-Datenblocks

Literaturverzeichnis

- [1] V. Sundström. *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-scale Resolution. Nobel Symposium 101*. Imperial College Press, 1997.
- [2] A. H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J. Phys. Chem. A*, 104(24):5660–5694, 2000.
- [3] M. D. Fayer. *Ultrafast infrared and Raman spectroscopy*. Marcel Dekker, 2001.
- [4] W. Demtröder. *Laser spectroscopy. Volume 1: Basic principles*. Springer, 2008.
- [5] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy. Volume 2: Experimental Techniques*. Springer, 2008.
- [6] F. Krausz and M. Ivanov. Attosecond physics. *Rev. Mod. Phys.*, 81:163–234, 2009.
- [7] T. Shimanouchi. *Tables of Molecular Vibrational Frequencies: Consolidated Volume II*. American Chemical Society and the American Institute of Physics, for the National Bureau of Standards, 1977.
- [8] T. Brabec and F. Krausz. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics. *Rev. Mod. Phys.*, 72:545–591, 2000.
- [9] Femtolasers. FEMTOSOURCE rainbow. Technical report. URL http://www.femtolasers.com/fileadmin/documents/Leaflets/FS_rainbow.pdf.
- [10] P. B. Corkum and F. Krausz. Attosecond science. *Nature Phys.*, 3(6):381–387, 2007.
- [11] A. L. Cavalieri, N. Müller, T. Uphues, V.S. Yakovlev, A. Baltuška, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, R. Holzwarth, S. Hendel, et al. Attosecond spectroscopy in condensed matter. *Nature*, 449(7165):1029–1032, 2007.

- [12] M. F. Kling and M. J. J. Vrakking. Attosecond electron dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59:463–492, 2008.
- [13] L. Novotny, D. W. Pohl, and B. Hecht. Scanning near-field optical probe with ultrasmall spot size. *Opt. Lett.*, 20(9):970–972, 1995.
- [14] R. W. James. *The Optical Principals of The X-Ray Diffraction*. Ox Bow Press, 1st edition, 1962.
- [15] Philip Coppens. *X-ray charge densities and chemical bonding*. Oxford University Press, USA, 4th edition, 1997.
- [16] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zannotti, and M. Catti. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, 3rd edition, 2011.
- [17] N. Kasai and M. Kakudo. *X-ray diffraction by macromolecules*. Springer, 2005.
- [18] G. J. Kleywegt and T. A. Jones. Databases in protein crystallography. *Acta Crystallogr. Sec. D*, 54(6):1119–1131, 1998.
- [19] Pfeifer T., C. Spielmann, and G. Gerber. Femtosecond x-ray science. *Rep. Prog. Phys.*, 69(2):443, 2006.
- [20] C. Rischel, A. , I. Uschmann, P.-A. Albouy, J.-P. Geindre, P. Audebert, J.-C. Gauthier, E. Froster, J.-L. Martin, and A. Antonetti. Femtosecond time-resolved x-ray diffraction from laser-heated organic films. *Nature*, 390(6659):490–492, 1997.
- [21] A. Rousse, C. Rischel, and J.-C. Gauthier. Femtosecond x-ray crystallography. *Rev. Mod. Phys.*, 73:17–31, Jan 2001. doi: 10.1103/RevModPhys.73.17.
- [22] D. Von Der Linde and K. Sokolowski-tinten. X-ray diffraction experiments with femtosecond time resolution. *J. Mod. Opt.*, 50(3-4):683–694, 2003.
- [23] Klaus Sokolowski-Tinten and Dietrich von der Linde. Ultrafast phase transitions and lattice dynamics probed using laser-produced x-ray pulses. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16(49):R1517, 2004.

- [24] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, M. Woerner, and T. Elsaesser. Recent progress in ultrafast x-ray diffraction. *Chem. Phys. Chem.*, 7(4):783–792, 2006.
- [25] M. Chergui and A. H. Zewail. Electron and x-ray methods of ultrafast structural dynamics: Advances and applications. *Chem. Phys. Chem.*, 10(1):28–43, 2009.
- [26] T. Elsaesser and M. Woerner. Photoinduced structural dynamics of polar solids studied by femtosecond x-ray diffraction. *Acta Crystallogr. Sec. A*, 66(2):168–178, 2010.
- [27] M. Woerner, F. Zamponi, Z. Ansari, J. Dreyer, B. Freyer, M. Prémont-Schwarz, and T. Elsaesser. Concerted electron and proton transfer in ionic crystals mapped by femtosecond x-ray powder diffraction. *J. Chem. Phys.*, 133(6):064509, 2010.
- [28] F. Zamponi, P. Rothhardt, J. Stingl, M. Woerner, and T. Elsaesser. Ultrafast large-amplitude relocation of electronic charge in ionic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109(14):5207–5212, 2012.
- [29] J. Stingl, F. Zamponi, B. Freyer, M. Woerner, T. Elsaesser, and A. Borgschulte. Electron transfer in a virtual quantum state of libh_4 induced by strong optical fields and mapped by femtosecond x-ray diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 109:147402, 2012.
- [30] P. Gütlisch and A. Hauser. Thermal and light-induced spin crossover in iron(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 97:1–22, 1990.
- [31] A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek, and H. Spiering. Cooperative phenomena and light-induced bistability in iron (II) spin-crossover compounds. *Coord. chem. rev.*, 190:471–491, 1999.
- [32] J. K. Grey and I. S. Butler. Effects of high external pressures on the electronic spectra of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 219:713–759, 2001.
- [33] P. Gütlisch, Y. Garcia, and H. A. Goodwin. Spin crossover phenomena in Fe (II) complexes. *Chem. Soc. Rev.*, 29(6):419–427, 2000.

- [34] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, and A. Hauser. Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system. *Chem. Phys. Lett.*, 105:1–4, 1984.
- [35] H. Hänsel and W. Neumann. *Physik Bd. 4, Moleküle und Festkörper*. Spektrum, Akad. Verl., 1996.
- [36] Donald E. Sands. *Introduction to Crystallography*. Dover Publications, 1st edition, 1993.
- [37] Bertram Eugene Warren. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, 1st edition, 1990.
- [38] Charles Kittel. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 14th edition, 2005.
- [39] Edited by Theo Hahn. *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry*. Wiley, 5th edition, 2005.
- [40] Filter transmission, 2010. URL http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html.
- [41] Dieter Meschede. *Gerthsen Physik*. Springer, 23th edition, 2006.
- [42] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons Ltd, 1st edition, 2000.
- [43] J. Haase. SEXAFS und NEXAFS. Röntgen-Absorptionsspektroskopie an Adsorbat-bedeckten Oberflächen. *Chem. in unserer Zeit*, 26(5):219–231, 1992.
- [44] Efficiency of XR-100T-CdTe detectors, 2010. URL <http://www.amptek.com/anczt1.html>.
- [45] D. T. Cromer and J. B. Mann. X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions. *Acta Crystallogr. Sec. A*, 24(2):321–324, 1968.
- [46] W. H. Bragg and W. L. Bragg. The reflection of x-rays by crystals. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 88(605):428–438, 1913.

- [47] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii. *Electrodynamics of continuous media*. Butterworth-Heinenann, Oxford, UK, 2nd edition, 1984.
- [48] A. Lübecke, I. Uschmann, A. Morak, H. Schwörer, E. Förster, and R. Sauerbrey. Optical switching of fs laser produced K_α -radiation using the borrmann effect. *App. Phys. B*, 80:801–808, 2005.
- [49] C. Rose-Petruck, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. Ráksi, J. A. Squier, B. C. Walker, K. R. Wilson, and C. P. Barty. Picosecond-milliangstrom lattice dynamics measured by ultrafast x-ray diffraction. *Nature*, 398(6725):310–312, 1999.
- [50] C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, C. Tóth, T. Guo, M. Kammler, M. Horn von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde, and C. P. J. Barty. Detection of nonthermal melting by ultrafast x-ray diffraction. *Science*, 286(5443):1340–1342, 1999.
- [51] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, J. Blums, A. Cavalleri, C. Dietrich, A. Tarasevitch, I. Uschmann, E. Forster, M. Kammler, M. Horn-von-Hoegen, and D. von der Linde. Femtosecond x-ray measurement of coherent lattice vibrations near the Lindemann stability limit. *Nature*, 422(6929):287–289, 2003.
- [52] A. Cavalleri, C. W. Siders, F. L. H. Brown, D. M. Leitner, C. Tóth, J. A. Squier, C. P. J. Barty, K. R. Wilson, K. Sokolowski-Tinten, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, and M. Kammler. Anharmonic lattice dynamics in germanium measured with ultrafast x-ray diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 85:586–589, 2000.
- [53] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, J. C. Woo, D. S. Kim, M. Woerner, and T. Elsaesser. Coherent atomic motions in a nanostructure studied by femtosecond x-ray diffraction. *Science*, 306(5702):1771–1773, 2004.
- [54] C. v. Korff Schmising, M. Bargheer, M. Kiel, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, I. Vrejoiu, D. Hesse, and M. Alexe. Coupled ultrafast lattice and polarization dynamics in ferroelectric nanolayers. *Phys. Rev. Lett.*, 98:257601, 2007.

- [55] Clemens von Korff Schmising. *Femtosecond X-ray scattering in condensed matter*. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2008. URL <http://edoc.hu-berlin.de/docviews/abstract.php?id=29608>.
- [56] A. Egbert, B. Mader, B. Tkachenko, C. Fallnich, B. N. Chichkov, H. Stiel, and P. V. Nickles. High-repetition rate femtosecond laser-driven hard-x-ray source. *Applied Physics Letters*, 81(13):2328–2330, 2002.
- [57] U. Hinze, A. Egbert, B. Chichkov, and K. Eidmann. Generation of picosecond hard-x-ray pulses in a femtosecond-laser-driven x-ray diode. *Opt. Lett.*, 29(17):2079–2081, 2004.
- [58] A. A. Zholents and M. S. Zolotarev. Femtosecond x-ray pulses of synchrotron radiation. *Phys. Rev. Lett.*, 76:912–915, 1996.
- [59] S. Khan, K. Holldack, T. Kachel, R. Mitzner, and T. Quast. Femtosecond undulator radiation from sliced electron bunches. *Phys. Rev. Lett.*, 97:074801, 2006.
- [60] R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, C. V. Shank, A. A. Zholents, and M. S. Zolotarev. Generation of femtosecond pulses of synchrotron radiation. *Science*, 287(5461):2237–2240, 2000.
- [61] P. Beaud, S. L. Johnson, A. Streun, R. Abela, D. Abramsohn, D. Grolimund, F. Krasniqi, T. Schmidt, V. Schlott, and G. Ingold. Spatiotemporal stability of a femtosecond hard-x-ray undulator source studied by control of coherent optical phonons. *Phys. Rev. Lett.*, 99:174801, 2007.
- [62] P. H Bucksbaum and R. Merlin. The phonon bragg switch: a proposal to generate sub-picosecond x-ray pulses. *Solid state commun.*, 111(10):535–539, 1999.
- [63] J. M. H. Sheppard, P. Sondhaus, R. Merlin, P. Bucksbaum, R. W. Lee, and J. S. Wark. Simulations of the phonon bragg switch in gaas. *Solid state commun.*, 136(3):181–185, 2005.
- [64] M. Herzog, W. Leitenberger, R. Shayduk, R. M. van der Veen, C. J. Milne, S. L. Johnson, I. Vrejoiu, M. Alexe, D. Hesse, and M. Bargheer. Ultrafast manipulation of hard x-rays by efficient bragg switches. *Appl. Phys. Lett.*, 96(16):161906, 2010.

- [65] M. F. DeCamp, D. A. Reis, P.H. Bucksbaum, B. Adams, J. M. Caraher, R. Clarke, C. W. S. Conover, E. M. Dufresne, R. Merlin, V. Stoica, and J. K. Wahlstrand. Coherent control of pulsed x-ray beams. 413:825–828, 2001.
- [66] A. Lübcke, I. Uschmann, A. Morak, H. Schwörer, E. Förster, and R. Sauerbrey. Optical switching of fs laser produced k_α -radiation using the borrmann effect. *Appl. Phys. B*, 80:801–808, 2005.
- [67] P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F. J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, Ph. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H. D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, and J. Galayda. First lasing and operation of an angstrom-wavelength free-electron laser. *Nature photonics*, 4(9):641–647, 2010.
- [68] M. Altarelli and Others. The european x-ray free-electron laser. Technical report, Hamburg, Germany, 2007. URL http://xfel.desy.de/technical_information/tdr/tdr/.
- [69] Ralf Menzel. *Photonics: linear and nonlinear interactions of laser light and matter*. Springer Verlag, 2001.
- [70] European XFEL, Zahlen und Fakten, 2012. URL http://www.xfel.eu/ueberblick/zahlen_und_fakten/.
- [71] Conceptual design report for the linac coherent light source, 2002. URL <http://www-ssrl.slac.stanford.edu/lcls/cdr/>.
- [72] D. M. Fritz et al. Ultrafast bond softening in bismuth: Mapping a solid’s interatomic potential with x-rays. *Science*, 315(5812):633–636, 2007.
- [73] XFEL/SPRING-8 beamline technical design report, 2002. URL <http://www-ssrl.slac.stanford.edu/lcls/cdr/>.

- [74] Milestones swissfel project, 2011. URL <http://www.psi.ch/swissfel/time-schedule>.
- [75] N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, M. Bargheer, M. Woerner, T. Elsaesser, F. Zamponi, I. Uschmann, and E. Förster. Microfocus Cu K_α source for femtosecond x-ray science. *Opt. Lett.*, 30(13):1737–1739, 2005.
- [76] F. Zamponi, Z. Ansari, C. v. Korff Schmising, P. Rothhardt, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, M. Bargheer, T. Trobitzsch-Ryll, and M. Haschke. Femtosecond hard x-ray plasma sources with a kilohertz repetition rate. *Appl. Phys. A*, 96:51–58, 2009.
- [77] V. G. Palchikov, Y. L. Sokolov, and V. P. Iakovlev. Lifetime of the 2 p state and lamb shift in the hydrogen atom. *JETP Letters*, 38:418–420.
- [78] Franz Schwabl. *Quantenmechanik (QM I)*. Springer, 5th edition, 1998.
- [79] F. Brunel. Not-so-resonant, resonant absorption. *Phys. Rev. Lett.*, 59:52–55, 1987.
- [80] C. Reich, P. Gibbon, I. Uschmann, and E. Förster. Yield optimization and time structure of femtosecond laser plasma K_α sources. *Phys. Rev. Lett.*, 84:4846–4849, 2000.
- [81] Christian Reich. *Optimization of Femtosecond Laser Plasma K_α Sources*. PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2003. URL <http://www.physik.uni-jena.de/inst/xro/Papier/Dissertationen/Reich.pdf>.
- [82] Estar: Stopping powers and ranges for electrons. URL <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/method.html>.
- [83] D. Kuhlke, U. Herpers, and D. von der Linde. Soft x-ray emission from subpicosecond laser-produced plasmas. *Appl. Phys. Lett.*, 50(25):1785–1787, 1987.
- [84] O. L. Landen, E. M. Campbell, and M. D. Perry. X-ray characterization of picosecond laser plasmas. *Opt. commun.*, 63(4):253–258, 1987.
- [85] M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, M. D. Rosen, and R. W. Falcone. Ultrafast x-ray pulses from laser-produced plasmas. *Science*, 251(4993):531–536, 1991.

- [86] A. Rousse, P. Audebert, J. P. Geindre, F. Fallières, J. C. Gauthier, A. Mysyrowicz, G. Grillon, and A. Antonetti. Efficient $K\alpha$ x-ray source from femtosecond laser-produced plasmas. *Phys. Rev. E*, 50:2200–2207, 1994.
- [87] G. Korn, A. Thoss, H. Stiel, U. Vogt, M. Richardson, T. Elsaesser, and M. Faubel. Ultrashort 1-kHz laser plasma hard x-ray source. *Opt. Lett.*, 27(10):866–868, 2002.
- [88] G. Vaillancourt, T. B. Norris, J. S. Coe, P. Bado, and G. A. Mourou. Operation of a 1-kHz pulse-pumped Ti:sapphire regenerative amplifier. *Opt. Lett.*, 15(6):317–319, 1990.
- [89] Regenerative amplifiers, 2007. URL http://www.rp-photonics.com/regenerative_amplifiers.html.
- [90] Bruker AXS. Design principles for modern multilayer optics. Technical report, 2007. URL http://www.bruker-axs.com/uploads/tx_linkselectorforpdfpool/T86-EXS002_Modern_Multilayer_Optics_web_21.pdf.
- [91] U. W. Arndt and A. C. Bloomer. New developments in x-ray optics for macromolecular crystallography using laboratory x-ray sources. *Current opinion in structural biology*, 9(5):609–614, 1999.
- [92] Incoatec. Montel optics. Technical report, 2009. URL <http://www.incoatec.de/fileadmin/downloads/Flyer/ID0-F40-001B-montelmirrors-scd-xs.pdf>.
- [93] PI-LCX: 1300. Technical report. URL http://www.pi-j.jp/pdf/lcx/PI_LCX_1300_Rev_C1.pdf.
- [94] Advanced pixel and microstrip technology, 2012. URL https://www.dectris.com/advancedpixel_details.html#main_head_navigation.
- [95] Sensors for enhanced sensitivity at high energies, 2012. URL https://www.dectris.com/sensor_details.html#main_head_navigation.
- [96] Single-photon counting, 2012. URL https://www.dectris.com/advancedpixel_details.html#main_head_navigation.

- [97] XR100-CR x-ray detector, 2012. URL <http://www.amptek.com/xr100cr.html>.
- [98] P. Debye and P. Scherrer. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. *Phys. Z.*, 17:277, 1916.
- [99] M. Braun, C. v. Korff Schmising, M. Kiel, N. Zhavoronkov, J. Dreyer, M. Bargheer, T. Elsaesser, C. Root, T. E. Schrader, P. Gilch, W. Zinth, and M. Woerner. Ultrafast changes of molecular crystal structure induced by dipole solvation. *Phys. Rev. Lett.*, 98:248301, 2007.
- [100] W. Schottky. Über spontane Stromschwankungen in verschiedenen Elektrizitätsleitern. *Ann. Phys.*, 362(23):541–567, 1918.
- [101] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel. Phasenanalyse. In *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 2009.
- [102] S. L. Johnson, P. Beaud, C. J. Milne, F. S. Krasniqi, E. S. Zijlstra, M. E. Garcia, M. Kaiser, D. Grolimund, R. Abela, and G. Ingold. Nanoscale depth-resolved coherent femtosecond motion in laser-excited bismuth. *Phys. Rev. Lett.*, 100:155501, 2008.
- [103] S. L. Johnson, P. Beaud, E. Vorobeve, C. J. Milne, É. D. Murray, S. Fahy, and G. Ingold. Non-equilibrium phonon dynamics studied by grazing-incidence femtosecond x-ray crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 66(2):157–167, 2010.
- [104] B. Freyer, J. Stingl, F. Zamponi, M. Woerner, and T. Elsaesser. The rotating-crystal method in femtosecond x-ray diffraction. *Opt. Express*, 19(16):15506–15515, 2011.
- [105] Stuart Golin. Band structure of bismuth: Pseudopotential approach. *Phys. Rev.*, 166:643–651, 1968.
- [106] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Theory for displacive excitation of coherent phonons. *Phys. Rev. B*, 45:768–778, 1992.

- [107] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S.-I. Nakashima, and K. Sakai. Dynamics of coherent phonons in bismuth generated by ultrashort laser pulses. *Phys. Rev. B*, 58:5448–5452, 1998.
- [108] Rotation stage with direct drive, 2012. URL http://www.physikinstrumente.com/en/pdf/M660_Datasheet.pdf.
- [109] HXP100-MECA Hexapod, 2011. URL <http://assets.newport.com/webDocuments-EN/images/14440.PDF>.
- [110] MaTecK GmbH – Materials Technology & Crystals for Research, Development and Production, 2012. URL <http://www.mateck.de>.
- [111] E. Collet, M. H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Y. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, et al. Laser-induced ferroelectric structural order in an organic charge-transfer crystal. *Science*, 300(5619):612–615, 2003.
- [112] O. Scharf, S. Ihle, I. Ordavo, V. Arkadiev, A. Bjeoumikhov, S. Bjeoumikhova, G. Buzanich, R. Gubzhokov, A. Günther, R. Hartmann, M. Kühbacher, M. Lang, N. Langhoff, A. Liebel, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, H. Soltau, L. Strüder, A. F. Thünemann, and R. Wedell. Compact pnCCD-based x-ray camera with high spatial and energy resolution: A color x-ray camera. *Anal. Chem.*, 83(7):2532–2538, 2011.
- [113] PNSensor. URL <http://www.pnsensor.de/Willkommen/Produkte/index.html>.
- [114] L. Strüder, J. Englhauser, R. Hartmann, P. Holl, N. Meidinger, H. Soltau, U. Briel, K. Dennerl, M. Freyberg, F. Haberl, et al. pnCCDs on XMM-Newton 42 months in orbit. *Nucl. Instrum. Methods A*, 512(1):386–400, 2003.
- [115] H.P. Latscha and H.A. Klein. *Anorganische Chemie*. Springer, 10th edition, 2011.
- [116] Y. Bodenthin, G. Schwarz, and D. G. Kurth. Spin-Übergänge in supramolekularen Strukturen. Für Speicherbausteine von morgen? *Chem. Unserer Zeit*, 42(4):256–263, 2008.

- [117] L. Cambi and A. Gagnasso. Iron dithiocarbamates and nitrosodithiocarbamates. *Atti. Accad. Naz. Lincei*, 13:809–813, 1931.
- [118] L. Cambi and L. Szegö. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen (II. Mitteil.). 66(5):656–661, 1933.
- [119] H. A. Goodwin. Spin transitions in six-coordinate iron(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 18(3):293 – 325, 1976. ISSN 0010-8545.
- [120] P. Gülich, A. Hauser, and H. Spiering. Thermal and optical switching of iron(ii) complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33(20):2024–2054, 1994. doi: 10.1002/anie.199420241.
- [121] I. Lawthers and J. J. McGarvey. Spin-state relaxation dynamics in iron(III) complexes: photochemical perturbation of the 2T \leftrightarrow 6A spin equilibrium by pulsed-laser irradiation in the ligand-to-metal charge-transfer absorption band. *J. Am. Chem. Soc.*, 106(15):4280–4282, 1984.
- [122] J.-F. Létard, P. Guionneau, and L. Goux-Capes. Towards spin crossover applications. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, volume 235 of *Topics in Current Chemistry*, pages 1–19. Springer Berlin / Heidelberg, 2004.
- [123] R. Hinek, H. Spiering, D. Schollmeyer, P. Gülich, and A. Hauser. The Fe(etz)₆(BF₄)₂ spin-crossover system—part one: High-spin low-spin transition in two lattice sites. *Chem. Eur. J.*, 2(11):1427–1439, 1996.
- [124] P. Gülich, A. Bhattacharjee, M. Seredyuk, and A. B. Gaspar. Mössbauer spectroscopy in molecular magnetism. In E. Kuzmann and K. Lázár, editors, *ISIAME 2008*, pages 3–19. Springer, 2009.
- [125] J. Jeftic and A. Hauser. Pressure study of the thermal spin transition and the high-spin->low-spin relaxation in the $R\bar{3}$ and $P\bar{1}$ crystallographic phases of [Zn_{1-x}Fe_x(ptz)₆](BF₄)₂ single crystals (x = 0.1, 0.23, and 1; ptz = 1-n-propyltetrazole). *J. Phys. Chem. B*, 101(49):10262–10270, 1997.
- [126] A. Hauser, N. Amstutz, S. Delahaye, A. Sadki, S. Schenker, R. Sieber, and M. Zeraara. Chemical pressure. *Chimia*, 56(12):685–689, 2002.

- [127] C. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. ElNahhas, R. M. v. der Veen, W. Gawelda, S. L. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela, and M. Chergui. Femtosecond XANES study of the light-induced spin crossover dynamics in an iron(II) complex. *Science*, 323(5913):489–492, 2009.
- [128] J. E. Monat and J. K. McCusker. Femtosecond excited-state dynamics of an iron(II) polypyridyl solar cell sensitizer model. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(17):4092–4097, 2000.
- [129] A. L. Smeigh, M. Creelman, R. A. Mathies, and J. K. McCusker. Femtosecond time-resolved optical and raman spectroscopy of photoinduced spin crossover: Temporal resolution of low-to-high spin optical switching. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(43):14105–14107, 2008.
- [130] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, F. v. Mourik, C. Bressler, and M. Chergui. Ultrafast nonadiabatic dynamics of $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(26):8199–8206, 2007.
- [131] C. Consani, M. Prémont-Schwarz, A. ElNahhas, C. Bressler, F. v. Mourik, A. Cannizzo, and M. Chergui. Vibrational coherences and relaxation in the high-spin state of aqueous $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. *Angew. Chem.*, 121(39):7320–7323, 2009.
- [132] M. Khalil, M. A. Marcus, A. L. Smeigh, J. K. McCusker, H. H. W. Chong, and R. W. Schoenlein. Picosecond x-ray absorption spectroscopy of a photoinduced iron(II) spin crossover reaction in solution. *J. Phys. Chem. A*, 110(1):38–44, 2006.
- [133] W. Gawelda, M. Johnson, F. M. F. de Groot, R. Abela, C. Bressler, and M. Chergui. Electronic and molecular structure of photoexcited $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ probed by picosecond x-ray absorption spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(15):5001–5009, 2006.
- [134] W. Gawelda, V.-T. Pham, M. Benfatto, Y. Zaushitsyn, M. Kaiser, D. Grolimund, S. L. Johnson, R. Abela, A. Hauser, C. Bressler, and M. Chergui. Structural determination of a short-lived excited iron(II) complex by picosecond x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 98:057401, 2007.

- [135] A. Hauser. Light-induced spin crossover and the high-spin→low-spin relaxation. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, volume 234 of *Topics in Current Chemistry*, pages 786–786. Springer Berlin / Heidelberg, 2004.
- [136] A. Cannizzo, C. J. Milne, C. Consani, W. Gawelda, C. Bressler, F. v. Mourik, and M. Chergui. Light-induced spin crossover in Fe(II)-based complexes: The full photocycle unraveled by ultrafast optical and x-ray spectroscopies. *Coord. Chem. Rev.*, 254:2677 – 2686, 2010.
- [137] E. Collet, N. Moisan, C. Baldé, R. Bertoni, E. Trzop, C. Laulhé, M. Lorenc, M. Servol, H. Cailleau, A. Tissot, et al. Ultrafast spin-state photoswitching in a crystal and slower consecutive processes investigated by femtosecond optical spectroscopy and picosecond x-ray diffraction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:6192–6199, 2012.
- [138] M. Lorenc, J. Hébert, N. Moisan, E. Trzop, M. Servol, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. L. Boillot, E. Pontecorvo, M. Wulff, S. Koshihara, and E. Collet. Successive dynamical steps of photoinduced switching of a molecular Fe(III) spin-crossover material by time-resolved x-ray diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 103:028301, 2009.
- [139] R. G. Inskeep. Infra-red spectra of metal complex ions below 600 cm⁻¹. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24(7):763 – 776, 1962.
- [140] S. Decurtins, F. Felix, J. Ferguson, Hans U. Guedel, and A. Ludi. The electronic spectrum of tris(2,2'-bipyridine)iron(II) and tris (2,2'-bipyridine)osmium(II). *J. Am. Chem. Soc.*, 102(12):4102–4106, 1980.
- [141] B. Freyer, F. Zamponi, V. Juvé, J. Stingl, M. Woerner, T. Elsaesser, and M. Chergui. Ultrafast inter-ionic charge transfer of transition-metal complexes mapped by femtosecond x-ray powder diffraction. *J. Chem. Phys.*, 138(14):144504, 2013.
- [142] S. v. Smaalen, L. Palatinus, and M. Schneider. The maximum-entropy method in superspace. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 59(5):459–469, 2003.
- [143] Crystallography open database, 2012. URL <http://www.crystallography.net/>.
- [144] E. T. Jaynes. Information theory and statistical mechanics. *Phys. Rev.*, 106: 620–630, 1957.

- [145] Edwin T. Jaynes. Prior probabilities. *IEEE Trans. Syst. Sci. Cybern.*, SSC-4(227), 1968.
- [146] L. Palatinus and S. v. Smaalen. *BayMEM user manual*, 2005. URL <http://www.crystal.uni-bayreuth.de/en/baymem/index.html>.
- [147] M. Sakata and M. Sato. Accurate structure analysis by the maximum-entropy method. *Acta Crystallogr. Sec. A*, 46(4):263–270, 1990.
- [148] D. M. Collins. Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximization. *Nature*, 298:49–51, 1982.
- [149] S. F. Gull and J. Skilling. Quantified maximum entropy MemSys5 users manual. *Maximum Entropy Data Consultants Ltd., Suffolk*, 1999.
- [150] L. Palatinus. *Maximum Entropy Method in Superspace Crystallography*. PhD thesis, Universität Bayreuth, 2003.
- [151] M. Sakata and M. Takata. The principle of the maximum entropy method. *Int. J. High Press. Res.*, 14(4-6):327–333, 1996.
- [152] R. M. Berger and D. R. McMillin. Ultraviolet and visible resonance raman spectroscopy of tris-(2, 2'-bipyridyl) iron (II): intensity considerations and band assignments. *Inorg. chim. acta*, 177(1):65–69, 1990.
- [153] S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.-A. Real, J. J. McGarvey, and A. Bousseksou. One shot laser pulse induced reversible spin transition in the spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{Pt}(\text{CN})_4]$ at room temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(26):4069–4073, 2005.
- [154] Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano, and H. Takagi. Dynamical aspects of the photoinduced phase transition in spin-crossover complexes. *Phys. Rev. Lett.*, 84(14):3181–3184, 2000.
- [155] A. Hauser. Cooperative effects on the HS-LS relaxation in the $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin-crossover system. *Chem. Phys. Lett.*, 192(1):65–70, 1992.

- [156] J. C. Ellenbogen. Neutral atoms behave much like classical spherical capacitors. *Phys. Rev. A*, 74:034501, 2006.
- [157] R. G. Parr and R. G. Pearson. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.*, 105(26):7512–7516, 1983.
- [158] K. Nasu. *Photoinduced phase transitions*. World Scientific, 2004.
- [159] Shin-ya Koshihara, Yosuke Takahashi, Hiroyuki Sakai, Yoshinori Tokura, and Tadeusz Luty. Photoinduced cooperative charge transfer in low-dimensional organic crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(14):2592–2600, 1999. doi: 10.1021/jp984172i.
- [160] S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura. Ultrafast optical switching from an ionic to a neutral state in tetrathiafulvalene-p-chloranil (TTF-CA) observed in femtosecond reflection spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 88: 057402, 2002.
- [161] D. De Sousa Meneses, G. Hauret, P. Simon, F. Bréhat, and B. Wyncke. Phase-transition mechanism in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. *Physical Review B*, 51:2669–2677, 1995.
- [162] S. R. Hall, F. H. Allen, and I. D. Brown. The crystallographic information file (CIF): a new standard archive file for crystallography. *Acta Crystallogr. Sec. A*, 47(6):655–685, 1991.
- [163] Crystallographic Information Framework. URL <http://www.iucr.org/resources/cif>.
- [164] Search for data name in CIF or DDL dictionaries. URL <http://www.iucr.org/resources/cif/dictionaries/search>.
- [165] A. H. Chin, R. W. Schoenlein, T. E. Glover, P. Balling, W. P. Leemans, and C. V. Shank. Ultrafast structural dynamics in insb probed by time-resolved x-ray diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 83:336–339, 1999.
- [166] S. Schenker, A. Hauser, W. Wang, and I. Y. Chan. Matrix effects on the high-spin \rightarrow low-spin relaxation in $[\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Mn}$ and Zn , $\text{bpy} = 2,2$ ‘-bipyridine). *Chem. phys. lett.*, 297(3):281–286, 1998.

- [167] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, C. Dietrich, A. Tarasevitch, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, A. Cavalleri, J. Squier, and M. Kammler. Femtosecond x-ray measurement of ultrafast melting and large acoustic transients. *Phys. Rev. Lett.*, 87:225701, 2001.
- [168] A. Cavalleri, C. W. Siders, C. Rose-Petruck, R. Jimenez, Cs. Tóth, J. A. Squier, C. P. J. Barty, K. R. Wilson, K. Sokolowski-Tinten, M. Horn von Hoegen, and D. von der Linde. Ultrafast x-ray measurement of laser heating in semiconductors: Parameters determining the melting threshold. *Phys. Rev. B*, 63:193306, 2001.
- [169] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, P. Balcou, E. Förster, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, and D. Hulin. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. *Nature*, 410(6824): 65–68, 2001.
- [170] W. A. Baker and H. M. Bobonich. Magnetic properties of some high-spin complexes of iron(II). *Inorganic Chemistry*, 3(8):1184–1188, 1964.
- [171] P. Güthlich and H. A. Goodwin. Spin crossover—an overall perspective. *Top. Curr. Chem.*, pages 1–47, 2004.
- [172] B. Hecht, B. Sick, U. P. Wild, V. Deckert, R. Zenobi, O. J. F. Martin, and D. W. Pohl. Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications. *J. Chem. Phys.*, 112(18):7761–7774, 2000.
- [173] P. H. Bucksbaum. The future of attosecond spectroscopy. *Science*, 317(5839): 766–769, 2007.
- [174] P. Kukura, D. W. McCamant, and R. A. Mathies. Femtosecond stimulated raman spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58:461–488, 2007.
- [175] E. T. J. Nibbering, H. Fidder, and E. Pines. Ultrafast chemistry: Using time-resolved vibrational spectroscopy for interrogation of structural dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 56:337–367, 2005.
- [176] L. Dhar, J. A. Rogers, and K. A. Nelson. Time-resolved vibrational spectroscopy in the impulsive limit. *Chem. Rev.*, 94(1):157–193, 1994.

- [177] H. J. Bakker and J. L. Skinner. Vibrational spectroscopy as a probe of structure and dynamics in liquid water. *Chem. Rev.*, 110(3):1498, 2010.
- [178] Wilhelm Kühn. *Nonlinear terahertz spectroscopy in one and two dimensions*. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2011. URL <http://edoc.hu-berlin.de/docviews/abstract.php?id=37823>.
- [179] M. W. Hirschbeck, J. Kuper, H. Lu, N. Liu, C. Neckles, S. Shah, S. Wagner, C. A. Sotriffer, P. J. Tonge, and C. Kisker. Structure of the yersinia pestis FabV Enoyl-ACP reductase and its interaction with two 2-pyridone inhibitors. *Structure*, 20(1):89–100, 2012.
- [180] B. Rohrmoser, G. Eickerling, M. Presnitz, W. Scherer, V. Eyert, R. D. Hoffmann, U. C. Rodewald, C. Vogt, and R. Pöttgen. Experimental electron density of the complex carbides $\text{Sc}_3 [\text{Fe} (\text{C}_2)_2]$ and $\text{Sc}_3 [\text{Co} (\text{C}_2)_2]$. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(30):9356–9365, 2007.
- [181] J. M. Gerton, L. A. Wade, G. A. Lessard, Z. Ma, and S. R. Quake. Tip-enhanced fluorescence microscopy at 10 nanometer resolution. *Phys. Rev. Lett.*, 93:180801, 2004.
- [182] A. Hauser, R. Hinek, H. Spiering, and P. Gülich. The $[\text{Fe}(\text{etz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin-crossover system part two: Hysteresis in the LIESST regime. *Chem. Eur. J.*, 2(11):1435–1439, 1996.
- [183] A. Hauser, P. Gülich, R. Hinek, H. Spiering, and D. Schollmeyer. The $[\text{Fe}(\text{etz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin-crossover system part one: High-spin \leftrightarrow low-spin transition in two lattice sites. *Chem. Eur. J.*, 2(11):1427–1434, 1996.
- [184] Rudolf Ernst Peierls. *More surprises in theoretical physics*. Princeton University Press, 1991.
- [185] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, and H. Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik*. Addison-Wesley, 1999.
- [186] F. Eickemeyer, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, S. Barbieri, C. Sirtori, G. Strasser, T. Müller, R. Bratschitsch, and K. Unterrainer. Ultrafast coherent

- electron transport in semiconductor quantum cascade structures. *Phys. Rev. Lett.*, 89:047402, 2002.
- [187] G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lépine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. L’Huillier, M. Yu. Ivanov, M. Nisoli, F. Martín, and Vrakking M. J. J. Electron localization following attosecond molecular photoionization. *Nature*, 465(7299):763–766, 2010.
- [188] W. B. Fowler. Influence of electronic polarization on the optical properties of insulators. *Phys. Rev.*, 151:657–667, 1966.
- [189] Y. Toyozawa. Theory of the electronic polaron and ionization of a trapped electron by an exciton. *Prog. Theor. Phys*, 12:421, 1954.
- [190] K. Adamczyk, M. Prémont-Schwarz, D. Pines, E. Pines, and E. T. J. Nibbering. Real-time observation of carbonic acid formation in aqueous solution. *Science*, 326(5960):1690–1694, 2009.
- [191] D. Schick, A. Bojahr, M. Herzog, C. v. Korff Schmising, R. Shayduk, W. Leitenberger, P. Gaal, and M. Bargheer. Normalization schemes for ultrafast x-ray diffraction using a table-top laser-driven plasma source. *Rev. Sci. Instrum.*, 83(2):025104, 2012.
- [192] A. Hauser. Intersystem crossing in iron(II) coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 111(6):275–290, 1991.
- [193] R. A. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A. M. Weiner, and M. Woerner. Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 μm . *J. Opt. Soc. Am. B*, 17(12):2086–2094, 2000.
- [194] P. Gülich and H. A. Goodwin. Spin crossover, an overall perspective. In P. Gülich and H. A. Goodwin, editors, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, volume 233 of *Topics in Current Chemistry*, pages 1–47. Springer Berlin / Heidelberg, 2004.

- [195] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, and W. Nicolazzi. Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects. *Chem. Soc. Rev.*, 40(6):3313–3335, 2011.
- [196] S. Decurtins, P. Gutlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, and H. Spiering. Light-induced excited-spin-state trapping in iron(II) spin-crossover systems. optical spectroscopic and magnetic susceptibility study. *Inorg. Chem.*, 24(14):2174–2178, 1985.
- [197] W. Friedrich, P. Knipping, and M. Laue. Interferenzerscheinungen bei röntgenstrahlen. *Ann. Phys.*, 346(10):490–492, 1913.
- [198] A. Cavalleri, M. Rini, H. H. W. Chong, S. Fourmaux, T. E. Glover, P. A. Heimann, J. C. Kieffer, and R. W. Schoenlein. Band-selective measurements of electron dynamics in VO₂ using femtosecond near-edge x-ray absorption. *Phys. Rev. Lett.*, 95:067405, 2005.
- [199] F. Zamponi, Z. Ansari, M. Woerner, and T. Elsaesser. Femtosecond powder diffraction with a laser-driven hard x-ray source. *Opt. Express*, 18(2):947–961, 2010.
- [200] A. L. Cavalieri, D. M. Fritz, S. H. Lee, P. H. Bucksbaum, D. A. Reis, J. Rudati, D. M. Mills, P. H. Fuoss, G. B. Stephenson, C. C. Kao, D. P. Siddons, D. P. Lowney, A. G. MacPhee, D. Weinstein, R. W. Falcone, R. Pahl, J. Als-Nielsen, C. Blome, S. Düsterer, R. Ischebeck, H. Schlarb, H. Schulte-Schrepping, T. Tschentscher, J. Schneider, O. Hignette, F. Sette, K. Sokolowski-Tinten, H. N. Chapman, R. W. Lee, T. N. Hansen, O. Synnergren, J. Larsson, S. Techert, J. Sheppard, J. S. Wark, M. Bergh, C. Caleman, G. Huldt, D. v. der Spoel, N. Timneanu, J. Hajdu, R. A. Akre, E. Bong, P. Emma, P. Krejcik, J. Arthur, S. Brennan, K. J. Gaffney, A. M. Lindenberg, K. Luening, and J. B. Hastings. Clocking femtosecond x rays. *Phys. Rev. Lett.*, 94:114801, 2005.
- [201] Stopping power and range tables for electrons. URL <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html>.
- [202] The automar user’s guide, 2009. URL <http://www.marresearch.com/automar/index.html>.

- [203] Condor 486:90, 2010. URL http://www.fairchildimaging.com/downloads/download.php?file=Condor486-90_RevF.pdf.
- [204] Direct detection. Technical report. URL http://www.andor.com/scientific_cameras/high-energy-xray-camera/direct-detection/.
- [205] PI-SCX: 1300B. Technical report. URL http://architect.wwwcomm.com/Uploads/Princeton/Documents/Datasheets/Princeton_Instruments_SCX_1300B_Rev_C1.pdf.
- [206] F. Brunel. Not-so-resonant, resonant absorption. *Phys. Rev. Lett.*, 59:52–55, 1987.
- [207] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, R. Bruch, H. Legall, H. Stiel, M. Woerner, and T. Elsaesser. Comparison of focusing optics for femtosecond x-ray diffraction. *Appl. Phys. B*, 80:715–719, 2005.
- [208] Philip Rothhardt. *Ultrafast X-ray powder diffraction on potassium dihydrogen phosphate*. Master’s thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2011.

Abbildungsverzeichnis

1.1	(a) Zwei Ansichten der Struktur des Eisen(II)-Trisbipyridin-Bishexafluor- phosphat ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$), welche der Raumgruppe $P\bar{3}c1$ ange- hört. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Pyridinmoleküle (siehe Abbildung 4.6) hier nicht dargestellt. (b) Hexagonale Einheitszelle wie sie für die trigonale Struktur $P\bar{3}c1$ verwendet wird.	2
1.2	Energieniveau-Schema eines Atoms. Mögliche Emissions- und Absorpti- onsübergänge sind durch Pfeile gekennzeichnet.	5
1.3	Theoretische Werte der Transmission einer 20 μm dicken Eisen-Probe [40]	6
1.4	Streugeometrie. \mathbf{k}_0 und \mathbf{k} sind die Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Welle, $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ der Streuvektor, O die Atomposition und P der Beobachtungspunkt [37].	8
1.5	Laue'sche Interferenzfunktion [37].	10
1.6	Schematische Darstellung der drei Beugungsverfahren.	13
1.7	(a) Veranschaulichung von Bragg-Reflexen höherer Ordnung. (b) Idea- lisiertes imperfektes Kristall, aufgebaut aus perfekten Einkristallen die zueinander verkippt sind	16

2.1	Aufbau zur Erzeugung von Femtosekunden-Röntgenimpulsen [76]. (links) Schematische Darstellung des Aufbaus inklusive des Strahlengangs und Komponenten des Anregung-Abfrage-Experiments. (rechts) Fotografie der Plasmaquelle bei geöffneter Vakuumkammer. Die farbigen Umrandungen markieren den Verlauf des Kupferbands und der Plastikbänder. Die Wechselwirkungskammer, in der der Laser auf das Kupferband trifft, ist grün markiert. Rechts neben der Wechselwirkungskammer befindet sich ein 90° Parabolspiegel, welcher den vorerst aus der Papierebene herauskommen- den Laserstrahl in Richtung des Kupferbandes reflektiert sowie fokussiert.	24
2.2	Fernfeld der durch die Montel-Optik erzeugten Verteilung der Röntgen- strahlen. Die blauen Umrandungen deuten die Positionen der beiden ein- fach reflektierten Strahlen und des direkten Strahls an, welche teilweise bzw. komplett durch Blenden blockiert wurden.	26
2.3	Röntgenreflex von monokristallinen Ammoniumsulfat aufgenommen mit der PI-LCX: 1300. Die Aufnahme demonstriert die Messbarkeit von Ein- photonenergebnissen, welche mit roten Boxen markiert wurden.	28
2.4	Histogramm der Photonenenergie eines Bragg-Reflexes aufgenommen mit dem AmpTek XR100CR Detektor	30
2.5	Aufbau für die Femtosekunden-Pulverdiffraktoometrie. Rechts oben ist ein Beugungsbild von polykristallinen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ gezeigt, wel- ches mit der direkt detektierenden Dectris-Kamera aufgenommen wurde. .	32
2.6	Zweidimensionale Ewald-Konstruktion der Drehkristallmethode für zwei verschiedene Kristallorientierungen. Zur Veranschaulichung wird statt dem reziproken Gitter der einfallende Strahl, das heißt die Ewald-Kugel, um den Kristall gedreht.	34
3.1	Beugungsbild von Ammoniumsulfat, aufgenommen in Transmissionsgeo- metrie mit der Pulver- (oben) und der Drehkristallmethode (unten) im Femtosekunden-Röntgenbeugungs-Experiment. Zu jedem Reflex sind die entsprechenden Millerschen Indizes angegeben. Beide Bilder wurden mit einer Integrationszeit von 7 min aufgenommen.	41

3.2	Beugungsintensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ , gemessen mit dem Femtosekunden-Röntgenbeugungs-Experiment an polykristallinen Ammoniumsulfat.	42
3.3	Darstellung der rhomboedrischen Einheitszelle von Bismut.	44
3.4	Bandstruktur von Bismut [105]	45
3.5	Theoretische Werte der Extinktions- und Absorptionslänge vom (111)-Reflex von Bismut für verschiedene Einfallswinkel [103]	47
3.6	Aufbau zur Justage und Durchführung der Rotation von Bismut in Reflexionsgeometrie.	48
3.7	Fotografie der Rotationsmechanik. Der Rotationstisch M-660.55 von Physik-Instrumente [108] und darauf ein x-y-Linearverschieber, ein Goniometer und ein drehbarer Probenhalter.	49
3.8	Aufbau für die Femtosekundendrehkristallmethode. Rechts oben ist ein exemplarisches Beugungsbild gezeigt, welches mit der direkt detektierenden CCD-Kamera aufgenommen wurde.	50
3.9	Zwei Aufnahmen der polierten Bismut-Oberfläche mit dem Elektronenmikroskop. Gezeigt sind zwei Vergrößerungsgrade.	50
3.10	Anrege-Abfrage-Experiment unter streifender Einfall. Dargestellt sind das optische Anregungslicht (rot) und das Röntgen-Abfrage-Licht (blau) sowie die gebeugten Wellen, welche von einer Röntgen-CCD-Kamera akkumuliert werden. Als Referenz wird ein kleiner Teil des Primärstrahls von einem monokristallinen Diamant-Strahlteiler gebeugt.	52
3.11	Zeitaufgelöste Reflektivität des (111)-Reflexes von Bismut. Experiment bei ruhender Probe.	53
3.12	Relative Reflektivitätsänderung von vier Bragg-Reflexen von Bismut, gemessen mit der Femtosekunden-Drehkristallmethode. Die roten Linien verdeutlichen den Verlauf der Datenpunkte.	55

4.1	(a) Fünf entartete d-Zustände im spärlichen Ligandenfeld und Aufspaltung in drei t_{2g} -Zustände und zwei höher energetische e_g -Zustände im oktaedrischen Ligandenfeld. Die Größe der Aufspaltung hängt von der Stärke des Ligandenfeldes ab. (b) Darstellung der Orbitale im Ortsraum, die schwarzen Punkte deuten die Positionen der Liganden an [116]. . . .	60
4.2	Temperaturverlauf des Spinzustands γ_{HS} (Verhältnis der Anzahl von HS- zu LS-Komplexen.) von $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ -Einkristallen bei verschiedenen Drücken [125]. Der Hysteresse-Effekt ist durch vertikale Pfeile markiert. (a) Temperaturverlauf der reinen $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ -Substanz ($x = 1$) und (b) bei vorhandener Verdünnung ($x = 0.32$).	62
4.3	(A) Femtosekunden-XANES-Messung und Simulation (rote Linie) an einem Eisen(II)-Komplex. (B) Simulation des Signals der Röntgenabsorption der verschiedenen Energiezustände (schwarz, grün und blau) und das resultierende Gesamtsignal (rot) [127]. Die gestrichelten Linien zeigen das Ergebnis der Simulation bei Vernachlässigung der MLCT-Zustände . . .	63
4.4	Energieniveauschema von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [136]	65
4.5	Optische Transmission eines Eisen(III)Komplexes in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anrege- (800 nm) und Abfrage-Impuls (600 nm) [137].	65
4.6	Zwei Ansichten der Einheitszelle von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$	67
4.7	Absorptionskoeffizient von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ im Infrarotspektrum . . .	68
4.8	Absorptionskoeffizient von kristallinen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ im sichtbarem Spektrum. Gemessen in Transmission eines dünnen Films mit 0,3 μm Dicke.	69
4.9	Röntgeneindringtiefe von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ [40]	70
4.10	Zeitaufgelöste Röntgenbeugung an $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$. (a) Pulverbeugungsbild, Intensität (normiert auf (022)-Reflex) über Beugungswinkel 2Θ . Einsatz, Aufnahme der Debye-Scherrer Ringe mit Flächendetektor. (b-e) Normierte Intensitätsänderung verschiedener Bragg-Reflexe [141]. Die roten Linien verdeutlichen den Verlauf der Datenpunkte.	72

4.11 Veranschaulichung der Inversionssymmetrie-Erhaltung in der gemittelten Einheitszelle. (a) Schematische Darstellung einer zweidimensionalen Einheitszelle mit Inversionssymmetrie.(b) Nach der Photoanregung sind zwei Einheitszellen nicht mehr Inversionssymmetrisch, wobei die eine sich aus der anderen durch Punktspiegelung am ursprünglichen Inversionszentrum ergibt. (c) Superposition der Einheitszellen in (b) ergibt vier inversionssymmetrische Einheitszellen. (d) Die Änderung der Ladungsträgerdichte, welche sich aus der Ladungsträgerdichte von (a) und (c) ergibt ist ebenfalls inversionssymmetrisch.	74
4.12 Atomformfaktor von von Eisen in Abhängigkeit vom Streuvektorbetrag. .	77
4.13 Projektionen der Ladungsträgerdichte-Änderung an der PF ₆ - und der bpy-Position.	81
4.14 Änderung der Ladung nach der Photoanregung auf den Eisen- (a) Pyridin- (b) und Hexafluorophosphat-Einheiten (c). Die roten Linien verdeutlichen den Verlauf der Datenpunkte.	83
4.15 Änderung der Bindungsabstände nach der Photoanregung von Eisen-Stickstoff (a) und Phosphor-Fluor (b, c), von dem es zwei nicht äquivalente Abstände gibt. Die roten Linien verdeutlichen den Verlauf der Datenpunkte.	84
4.16 Änderung der Bindungsabstände nach der Photoanregung von Eisen-Pyridine (a) und Pyridine-Pyridine (b). Die roten Linien verdeutlichen den Verlauf der Datenpunkte.	85
4.17 Qualitative Veranschaulichung des angeregten Zustands, wobei beide Realisierungen (a,b) zu den gemessenen Röntgenintensitätsänderungen kompatibel sind. (a) Der Ladungsträgertransfer (blau - Elektronenzunahme, rot - Elektronenabnahme) ist auf dem primär angeregten Molekül lokalisiert. (b) Ausgehend von dem primär angeregten Molekül finden Ladungsträgertransfers auf vielen (ca. 30) Nachbarmolekülen statt.	87

4.18	Elektrostatische Gesamtenergie laut Gleichung 4.18 für eine Superzelle, bestehend aus vielen Einheitszellen. Die Energie ist aufgetragen über der Ladung eines Bipyridin- und eines Hexafluorphosphat-Moleküls, die Ladung des Eisen ergibt sich aus der Bedingung der Ladungserhaltung. (a) Die Madelungenergie ist durch große Ionenabstände unwesentlich. (b) Bei Ionenabständen der stationären Kristallstruktur führt die Kombination aus Madelungenergie und Elektronenaffinität/Ionisierungsenergie zu zwei Energieminima (vgl. Text).	88
4.19	Veranschaulichung der Ladungsträgerdichteänderung zwischen Eisen, Bipyridin und Hexafluorphosphat. Gezeigt ist die eindimensionale Projektion auf die Verbindungslinie zwischen Eisen und Phosphor ($\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_{Fe}$), die stationäre Ladungsträgerdichte (a) durch die schwarze Linie und deren Änderung 250 fs nach der Photoanregung (b) durch die blaue (Elektronenabnahme) und rote (Elektronenabnahme) Fläche. Die gestrichelte Linie (b) zeigt die Vorhersage des Models (siehe Text).	90

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der Leistungsfähigkeit typischer Femtosekunden-Röntgenquellen: fs-Röntgenröhre [56], Slicing-Technik [61], XFEL [67], Plasmaquelle [75, 76].	21
2.2	Parameter der Röntgenquelle [55, 76]	27
2.3	Vergleich der Röntgendetektoren	31
3.1	Vergleich der drei Röntgenbeugungsmethoden	57

Veröffentlichungen

- Concerted electron and proton transfer in ionic crystals mapped by femtosecond X-ray powder diffraction. M. Woerner, F. Zamponi, Z. Ansari, J. Dreyer, B. Freyer, M. Prémont-Schwarz, T. Elsaesser. *Journal of Chemical Physics*, 133, 064509 (2010)
- The rotating-crystal method in femtosecond X-ray diffraction. B. Freyer, J. Stingl, F. Zamponi, M. Woerner, T. Elsaesser. *Optics Express*, 19, 15506-15515 (2011)
- Electron transfer in a virtual quantum state of LiBH₄ induced by strong optical fields and mapped by femtosecond x-ray diffraction. J. Stingl, F. Zamponi, B. Freyer, M. Woerner, T. Elsaesser, A. Borgschulte. *Physical Review Letters*, 109, 147402 (2012)
- Ultrafast inter-ionic charge transfer of transition-metal complexes mapped by femtosecond x-ray powder diffraction. B. Freyer, F. Zamponi, V. Juvé, J. Stingl, M. Woerner, T. Elsaesser, M. Chergui. *Journal of Chemical Physics*, 138, 144504 (2013)
- Femtosecond X-ray diffraction using the rotating crystal method. B. Freyer, J. Stingl, F. Zamponi, M. Woerner, T. Elsaesser. *Ultrafast Phenomena XVIII*, M. Chergui (Eds.), (2012).
- Ultrafast inter-ionic charge transfer of transition-metal complexes mapped by femtosecond X-ray powder diffraction. B. Freyer, J. Stingl, F. Zamponi, M. Woerner, T. Elsaesser. *Ultrafast Phenomena XVIII*, M. Chergui (Eds.), (2012).

Danksagung

Der erfolgreiche Abschluss meiner Promotionszeit war ein ganz besonderer Moment für mich. Die letzten Jahre waren eine sehr schöne und lehrreiche Zeit. Ich möchte mich bei allen Mitmenschen bedanken, die mich auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben.

Ich bedanke mich besonders bei Professor Thomas Elsässer, der mir diese interessante und anspruchsvolle Doktorarbeit ermöglichte und mich bei ihrer Durchführung mit kompetenten Ratschlägen und Diskussionen begleitete. Ich bedanke mich außerdem vielfach bei Professor Majed Chergui und Professor Oliver Benson für die Erstellung der Gutachten. Bedanken möchte ich mich auch bei Professor Kurt Busch, Vorsitzender der Promotionskommission, und Professor Stefan Kowarik, weiteres Mitglied der Promotionskommission, die das Verfahren geleitet und begleitet haben.

Besonderer Dank gilt natürlich meinen Kollegen und Kooperationspartnern. Diese waren vor allem Michael Wörner, Flavio Zamponi, Vincent Juvé, Anders Harpøth, Klaus Reimann, Johannes Stingl, Gabi Kordaß, Mirabelle Prémont-Schwarz, Nikolai Zhavoronkov, Zunaira Ansari, Sergej Kühn, Sebastian Friede, Ullrich Schade, Wilhelm Kühn, Achmad Odeh, Andreas Mann, Monika Tischer und Philip Rothhardt. Ihnen verdanke ich eine sehr ergiebige Zusammenarbeit und lehrreiche Diskussionen.

Professor Steve Johnson danke ich für wertvolle Hinweise zum Femtosekunden-Röntgenbeugungsexperiment an Bismut. Professor Majed Chergui und Professor Andreas Hauser trugen mit den Proben und viel Expertise einen unverzichtbaren Anteil zu dem Projekt über die Übergangsmetallkomplexe bei.

Herzlichen Dank gilt auch den Mitarbeitern der Werkstatt, Peter Scholze, Thomas Müller, Peter Stolz, Roman Peslin und Armin Loudovici, die immer gewillt waren mir schnell und unbürokratisch durch das Fertigen mechanischer Bauteile zu helfen.

Natürlich danke ich ganz herzlich meiner Familie für die Unterstützung und unerschöpfliche Geduld während der letzten Jahre.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 06.12.2012

Benjamin Freyer